

UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM QUECKSILBER(I)-STICKSTOFF

von
Heinz Menne
aus
Gelsenkirchen

1975

UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM QUECKSILBER(I)-STICKSTOFF

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Heinz Menne

aus

Gelsenkirchen

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 5. November 1975

Vorsitzender der
Prüfungskommission: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1973 bis Oktober 1975 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. Brodersen,
gilt mein besonderer Dank für seine stete, freundliche Hilfsbereitschaft und für seine wissenschaftlichen Ratschläge.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Problemstellung</u>	3
3. <u>Allgemeiner Teil</u>	4
3.1. Koordinationsverhältnisse in Quecksilber(I)-Stickstoffverbindungen...	4
3.1.1. Verbindungen mit Stickstoff der Bindungszahl 3.....	4
3.1.2. Verbindungen mit Stickstoff der Bindungszahl 4.....	5
3.2. Stabilität des Systems Quecksilber(I)-Stickstoff.....	7
3.3. Verhalten des Quecksilber(I)-Ions in verschiedenen Lösungsmitteln.....	11
3.4. Reaktionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln.....	13
3.4.1. Einfluß des Lösungsmittels auf die Acidität des Liganden.....	13
3.4.2. Interpretation der Aciditätskonstanten..	15
3.4.3. Meßmethode.....	17
4. <u>Versuche zur Darstellung von Queck- silber(I)-Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff</u>	19
4.1. Auswahl der Liganden.....	19

4.2.	Ergebnisse der bisherigen Umsetzungen..	22
4.3.	Bis-(methansulfo)imid als Ligand.....	23
4.4.	Benzoylcyanamid als Ligand.....	25
4.4.1.	Diskussion der Schwingungsspektren von $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONCN})_2$	27
4.5.	Trichloracetimino-phosphorsäure- dimethylester ($\text{Cl}_3\text{CCONHPO}(\text{OCH}_3)_2$) als Ligand.....	29
4.5.1.	Guinier-Aufnahmen von $\text{Hg}_2(\text{CCl}_3\text{ONPO}(\text{OCH}_3)_2)_2$	30
4.5.2.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	30
4.6.	Cyanamid als Ligand.....	33
4.6.1.	Diskussion des Reaktionsverlaufs.....	35
4.6.2.	Diskussion der Schwingungsspektren von $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{NO}_3)$ und $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{ClO}_4)$	36
5.	<u>Versuche zur Darstellung von Queck-</u> <u>silber(I)-Verbindungen mit vier-</u> <u>bindigem Stickstoff</u>	41
5.1.	Auswahl der Liganden.....	41
5.2.	Ergebnisse dieser Umsetzungen.....	42
5.3.	Urotropin als Ligand.....	44
5.3.1.	Diskussion der Schwingungsspektren von $\text{Hg}_2(\text{Urotropin})(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Hg}_2(\text{Urotropin})(\text{ClO}_4)_2$	45

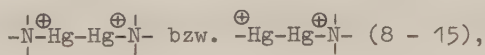
5.4.	Pyridin als Ligand.....	51
5.4.1.	Diskussion der Schwingungsspektren von $\text{Hg}_2(\text{Pyridin})(\text{NO}_3)_2$	52
5.4.2.	Strukturvorschlag für $\text{Hg}_2(\text{Pyridin})(\text{NO}_3)_2$	55
5.5.	1.4-Diazabicyclo(2.2.2)-octan (DABCO) als Ligand.....	57
5.5.1.	Guinier-Untersuchung von $\text{Hg}_2(\text{DABCO})(\text{NO}_3)_2$	58
5.5.2.	Schwingungsspektroskopische Unter- suchung von $\text{Hg}_2(\text{DABCO})(\text{NO}_3)_2$	58
6.	<u>Zusammenfassung</u>	62
6.1.	Reaktionen acider Stickstoffliganden mit Quecksilber(I)-Salzen.....	62
6.2.	Reaktionen basischer Stickstoffliganden mit Quecksilber(I)-Salzen.....	64
7.	<u>Experimenteller Teil</u>	67
7.1.	Potentiometrische pK-Wertmessungen....	67
7.1.1.	Meßprinzip.....	67
7.1.2.	Meßapparatur.....	68
7.2.	Titrationenflüssigkeiten.....	69
7.3.	Darstellung der Ausgangsverbindungen...	70
7.3.1.	Darstellung von Quecksilber(I)- chlorat(VII).....	70
7.3.2.	Darstellung wäßriger Quecksilber(I)- nitrat-bzw. Quecksilber(I)-chlorat(VII)- Lösungen.....	71

7.3.3.	Darstellung wasserfreier Lösungen von Quecksilber(I)-nitrat bzw. Quecksilber(I)-chlorat(VII).....	71
7.3.4.	Darstellung der Liganden.....	72
7.4.	Umsetzung der Liganden.....	73
7.4.1.	Darstellung von Quecksilber(I)- bisbenzoylcyanamid.....	73
7.4.2.	Darstellung von Quecksilber(I)- bis(methansulfo)imid.....	74
7.4.3.	Darstellung von Quecksilber(I)-trichlor- acetimino-phosphorsäuredimethylester....	74
7.4.4.	Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{NO}_3)$	75
7.4.5.	Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{ClO}_4)$	75
7.4.6.	Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{DABCO})(\text{NO}_3)_2$	75
7.4.7.	Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{Urotropin})(\text{NO}_3)_2$	76
7.4.8.	Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{Urotropin})(\text{ClO}_4)_2$...	77
7.4.9.	Umsetzung von Triäthylamin mit Quecksilber(I)-nitrat.....	77
7.4.10.	Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{Pyridin})(\text{NO}_3)_2$	78
7.5.	Analysenmethoden.....	79
7.6.	Spektroskopische Untersuchungen.....	80
7.6.1.	Ramanspektren.....	80
7.6.2.	IR-Spektren.....	81
7.7.	Röntgenographische Untersuchungen.....	81
7.8.	Analysenergebnisse.....	82
8.	<u>Literaturverzeichnis</u>	84

1. Einleitung

Die Zahl der stabilen Quecksilber(I)-Stickstoffverbindungen hat in letzter Zeit beachtlich zugenommen. Die Arbeiten von Brodersen und Kunkel (1) wurden fortgesetzt und führten zu einer ganzen Reihe neuer Verbindungen von Quecksilber(I) mit dreibindigem Stickstoff (2;3).

Erste Hinweise für die Existenz stabiler Quecksilber(I)-Verbindungen mit vierbindigem Stickstoff lieferten Arbeiten von F. Bandrowski (4) mit α - und β -Naphthylamin und von R. Vivario und M. Wagenaar (5) mit Urotropin. Die Autoren erhielten zwar mit den genannten Liganden farblose Produkte, deren Zusammensetzung jedoch nicht geklärt wurde. Erst 1959 wurde eine definierte Verbindung mit 1.10.-Phenanthrolin (Phen) der Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{Phen})_2(\text{NO}_3)_2$ angegeben (6). 1967 gelang die röntgenographische Strukturbestimmung von $\text{Hg}_2(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2$, die erstmals eindeutig die Koordination des Quecksilbers an das Stickstoffatom des Liganden bewies (7). Umfangreiche Untersuchungen führten inzwischen zu einer Fülle von Verbindungen mit Gruppierungen des Typs

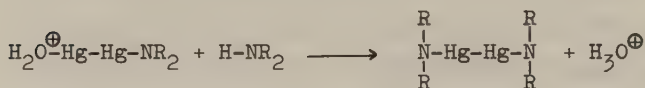
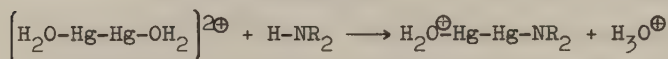


während die Zahl der die

$\text{-}\ddot{\text{N}}\text{-Hg-Hg-}\ddot{\text{N}}\text{-Gruppierung}$

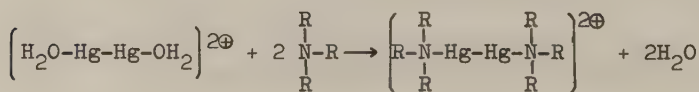
enthaltenden Verbindungen vergleichsweise klein blieb (16).

Der Unterschied zwischen beiden Verbindungsklassen besteht in der Art der Verknüpfung des Quecksilber(I)-Ions an den jeweiligen Stickstoffliganden. In den Fällen der dreibindigen Produkte spielt das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in erster Näherung für die Bindung keine Rolle, sondern es erfolgt Substitution eines Protons nach folgendem Schema:



Dazu ist offensichtlich eine gewisse Acidität des zu substituierenden Protons notwendig.

Im Falle der vierbindigen Produkte jedoch erfolgt der Angriff des Quecksilber(I)-Ions am freien Elektronenpaar des Stickstoffs unter Bildung von Addukten nach folgendem Schema:



wobei maximal zwei Substituenten R auch Protonen sein können.

2. Problemstellung

Bei den Verbindungen des Quecksilber(I)-Ions sowohl mit d r e i bindigem als auch mit v i e r bindigem Stickstoff wurde bis jetzt ein Zusammenhang zwischen der Stabilität des Produkts und Basizität des Liganden angenommen. So scheinen Aminderivate, die acide Protonen enthalten, Verbindungen des d r e i bindigen Typs zu ergeben, während basischere Amine zur Bildung des v i e r bindigen Typs neigen. Diese Vermutungen sollten anhand von pK-Wertmessungen der Stickstoffliganden überprüft werden. Die Reihe der Verbindungen des Quecksilber(I)-Ions mit d r e i bindigem Stickstoff sollte erweitert und durch spektroskopische Untersuchungen charakterisiert werden. Ferner sollte versucht werden, durch Variation des Lösungsmittels die pK-Werte der Liganden zu beeinflussen, um dadurch die Präparation von Verbindungen mit v i e r bindigem Stickstoff auch außerhalb der bisher angenommenen Stabilitätsgrenzen zu ermöglichen.

3. Allgemeiner Teil

3.1. Koordinationsverhältnisse in Quecksilber(I)- Stickstoffverbindungen

3.1.1. Verbindungen mit Stickstoff der Bindungszahl 3 (Quecksilberderivate von Amiden, Hydraziden und Harnstoffen)

Obwohl von dieser Verbindungskategorie noch keine Röntgenstrukturuntersuchungen vorliegen, darf man nach den vorhandenen analytischen und schwingungsspektroskopischen Ergebnissen mit einiger Berechtigung annehmen, daß das Quecksilber(I)-Ion hier, wie in den analogen Quecksilber(II)-Verbindungen, die charakteristische Koordinationszahl 2 aufweist. Bedingung für diese Koordinierung scheint, wie bei den entsprechenden Quecksilber(II)-Verbindungen, eine Verringerung der Elektronendichte am Stickstoff zu sein, die durch entsprechende Substituenten erreicht wird. Dadurch verhalten sich die N-H-Protonen dieser Amide entsprechend acider, und die Hybridisierung des Stickstoffs zeigt deutlichen sp^2 -Charakter. Offensichtlich ist die Auswahl der Liganden bei den Quecksilber(I)-Verbindungen gegenüber den analogen Quecksilber(II)-Verbindungen erheblich eingeschränkt. So reicht die acifizierende Wirkung einer Acetylgruppe aus, um die Quecksilber(II)-Verbindung $Hg(H_3CCONH)_2$ (17; 18)

zu stabilisieren, während selbst zwei Acetylgruppen im Diacetamid nicht ausreichen, um die Disproportionierung des Quecksilber(I)-Ions zu verhindern (16).

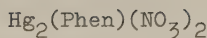
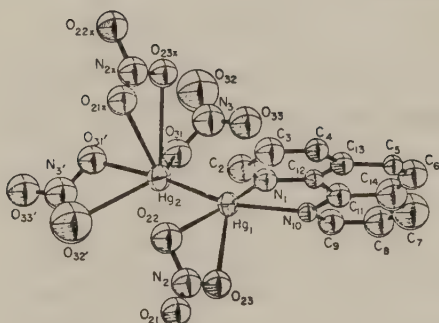
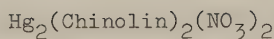
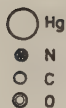
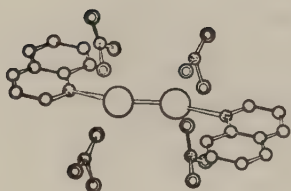
3.1.2. Verbindungen mit Stickstoff der Bindungszahl 4 (Amine, N-Heterocyclen)

Obwohl auch hier lineare -N-Hg-Hg-N-Baugruppen dominieren, sind auch Verbindungen mit den Koordinationszahlen 4, 5 und 6 am Quecksilberatom bekannt geworden.

Lineare Gruppen kommen z. B. in den Verbindungen

$(\text{Hg}_2(4\text{-CN-Pyridin})_2)(\text{ClO}_4)_2$ und $(\text{Hg}_2(3\text{-Cl-Pyridin})_2)(\text{ClO}_4)_2$

vor. Hier liegen die Hg-Chlorat(VII)-Abstände außerhalb einer Bindungslänge. Die Koordinationszahl 4 des Quecksilberatoms scheint in der Verbindung $(\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_6)(\text{NO}_3)_2$ (10) erreicht, wo jedes Quecksilberatom annähernd tetraedrisch von drei Stickstoffatomen des Anilins und einem weiteren Quecksilberatom umgeben ist. Allerdings wurde bei dieser Verbindung noch keine Strukturuntersuchung durchgeführt. Höhere Koordinationszahlen treten z. B. bei den Verbindungen $\text{Hg}_2(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2$ (7) und Bis-(chinolin)quecksilber(I)-nitrat (14) auf. Beide Verbindungen zeigen ziemlich komplizierte Strukturen, weil die Nitrat-Anionen direkt über Sauerstoff-Metall-Bindungen an die Quecksilberatome koordinieren, wie die unterschiedlichen N-O-Bindungslängen zeigen.



Als Beispiel sei kurz auf die Koordinationsverhältnisse im $\text{Hg}_2(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2$ eingegangen. Hier unterscheiden sich die Umgebungen der Quecksilberatome innerhalb einer Hg_2^{2+} -Gruppe. Eines der Quecksilberatome hat fünf nächste Nachbarn, nämlich das andere Quecksilberatom in einer Entfernung von 251,6 pm, zwei Stickstoffatome (Entfernung 230 bzw. 248 pm), die zum Phenanthrolinmolekül gehören, und zwei Sauerstoffatome (Entfernung 259 bzw. 291 pm), die zum gleichen Nitration gehören. Die Umgebung des anderen Quecksilberatoms umfaßt sechs nächste Nachbaratome, nämlich das erste Quecksilberatom, ein

Sauerstoffatom in einer Entfernung von 222 pm und vier andere Sauerstoffatome in Entfernungen von 275 pm, 295 pm, 284 pm und 281 pm. In beiden letztgenannten Verbindungen sind keine linearen L-Hg-Hg-L-Baugruppen mehr zu beobachten.

Ob derartige hohe Koordinationen auch in Lösung existieren, erscheint fraglich. Bis jetzt wurden dort nur 1:1 und 1:2 Addukte gefunden (19;8). Daß sich die Koordinationsverhältnisse in Lösung und Festkörper stark unterscheiden können, zeigte Hacke (10), der bei dem Versuch, das von Wirth und Davidson (8) in Lösung nachgewiesene Monoanilindaddukt des Quecksilber(I)-nitrats zu isolieren, das 1:6-Addukt erhielt.

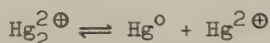
3.2. Stabilität des Systems Quecksilber(I)-Stickstoff

Obwohl auch bei den anderen Elementen der Gruppe IIB die Oxidationsstufe +I nachgewiesen wurde, sind bis jetzt im Gegensatz zum Quecksilber keine Verbindungen von Zink(I) und Cadmium(I) isoliert worden. Die aus Ramanspektren in Lösung bestimmten Kraftkonstanten der M-M-Bindungen zeigen die Stabilitätsreihe klar auf.

$$\text{Zn}_2^{2\oplus} : 0,6; \quad \text{Cd}_2^{2\oplus} : 1,1; \quad \text{Hg}_2^{2\oplus} : 2,5; \quad \text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$$

Qualitativ ist die Stabilität des Hg_2^{2+} wahrscheinlich auf die große Elektronenaffinität des Hg^+ zurückzuführen. Sie ist mit 10,43 eV beim Quecksilber um 1,44 eV größer als z. B. beim Cadmium (8,99 eV) (20).

Charakteristisch für die Chemie des Quecksilber(I)-Ions ist die Disproportionierung



für die die Gleichgewichtskonstante

$$K = \text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+} = 6,0 \cdot 10^{-3}$$

bestimmt wurde (21). Daher sollten alle Reaktionen, die die Aktivität des Hg^{2+} in merklich größerem Maße verringern als die des Hg_2^{2+} , die Disproportionierung des Hg_2^{2+} hervorrufen. Diese Annahme wurde durch Messungen von Wirth und Davidson erhärtet, die potentiometrisch und spektrometrisch die Bildungskonstanten von Quecksilber-Anilin-Komplexen bestimmten. Es ergab sich

$$\text{für } \left[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Hg} \right]^{2+} \quad \beta = 4,0 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{und für } \left[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Hg}_2 \right]^{2+} \quad \beta = 5,1 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Weil bei stärkerer Basizität des Stickstoffliganden der Unterschied zwischen den Stabilitätskonstanten größer werden soll, erscheint es plausibel, daß stärker basische Amine zur Disproportionierung des

Quecksilber(I)-Ions führen sollten. Sicherlich sind aber auch zusätzliche Effekte wirksam. So sind z. B. Quecksilber(I)-chlorid bzw. -jodid trotz der hohen Bindungskonstanten der entsprechenden Quecksilber(II)-Verbindungen durchaus stabil, weil sie sich durch ihre extreme Schwerlöslichkeit dem Disproportionierungsgleichgewicht entziehen. Andererseits sind auch sterische Effekte denkbar. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Hg-Hg-Abstände in Quecksilber(I)-Verbindungen sehr wenig und ohne erkennbaren Zusammenhang von der Natur der Liganden abhängen.

Offensichtlich ist eine Überlappung der halbbesetzten $6s^1$ -Orbitale nur in dem Abstandsintervall von 249 pm bis 255,1 pm möglich. Die längsten Hg-Hg-Abstände und damit die größte Schwächung der Metall-Metall-Bindung tritt scheinbar immer dann ein, wenn die L-Hg-Hg-L-Gruppe durch Packungseffekte oder sterische Hinderung von ihrer linearen Anordnung abweicht, wie z. B. im $(\text{Hg}_2(\text{Chinolin})_2)(\text{NO}_3)_2$ oder wenn das Hg_2^{2+} -Kation in starke Wechselwirkung zu weiteren Liganden tritt, wie im $(\text{Hg}_2(\text{phen}))(\text{NO}_3)_2$ und im $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu den Sauerstoffen des Nitrat-Anions.

Hg-Hg-Abstände im Kation Hg_2^{2+} (in pm)

Hg_2F_2	$250,7 \pm 0,1$	(22)
Hg_2Cl_2	$252,6 \pm 0,6$	(22)
Hg_2Br_2	$249,0 \pm 1,0$	(22)
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$254,0 \pm 1,0$	(23)
$\text{Hg}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$249,5 \pm 0,3$	(24)
$\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2$	$250,7 \pm 0,6$	(25)
$\text{Hg}_2(\text{SO}_4)$	$250,0 \pm 0,3$	(26)
$\text{Hg}_2(\text{SeO}_4)$	$251,0 \pm 1,0$	(26)
$\text{Hg}_2(\text{o-phthalat})$	$251,9 \pm 0,4$	(27)
$(\text{Hg}_2(4\text{-CN-pyridin})_2)(\text{ClO}_4)_2$	$249,8 \pm 0,2$	(11)
$(\text{Hg}_2(3\text{-Cl-pyridin})_2)(\text{ClO}_4)_2$	$248,7 \pm 0,2$	(12)
$(\text{Hg}_2(\text{o-phen}))(\text{NO}_3)_2$	$251,6 \pm 0,7$	(7)
$(\text{Hg}_2(\text{chinolin})_2)(\text{NO}_3)_2$	$255,1 \pm 2,0$	(15)
$(\text{Hg}_2(1.4\text{-diazin}))(\text{NO}_3)_2$	$249,9 \pm 1,0$	(15)

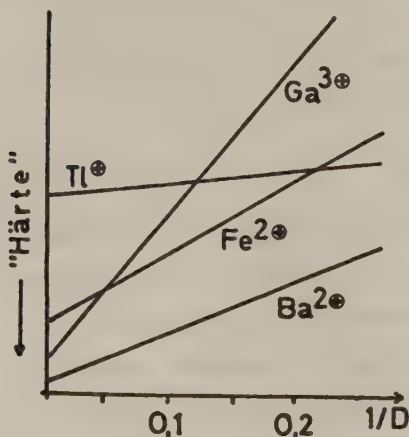
3.3. Verhalten des Quecksilber(I)-Ions in verschiedenen Lösungsmitteln

Nach der Pearson'schen HSAB-Theorie (28) erfüllt das Quecksilber(I)-Ion alle Bedingungen, um zu den weichen Säuren gerechnet zu werden. Es ist gut polarisierbar und besitzt eine niedrige Oxidationsstufe. Pearsons Konzept hat jedoch, trotz seiner breiten Anwendbarkeit, nicht zu übersehende Schwächen. Alle Voraussagen bezüglich der Härte oder Weichheit der Säuren und Basen sind qualitativ und bleiben in gewissem Ausmaß von subjektiven Schätzungen abhängig, weil die Theorie physikalisch nicht quantitativ faßbar ist. Drago (29) schlug eine empirische Gleichung vor, die die Bildungswärme von Säure-Base-Komplexen in Beziehung zu den elektrischen Eigenschaften der Reaktionspartner setzt.

$$- \Delta H = E_A E_B + C_A C_B$$

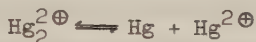
Die empirischen Terme E sind ein Maß für die Fähigkeit einer Säure oder Base, elektrostatische Wechselwirkung zu vollziehen, und die Terme C sind ein Maß für die Fähigkeit, kovalente Bindungen einzugehen. Wegen der Vielzahl der unabhängigen Parameter erwies sich die Gleichung jedoch als unhandlich. Außerdem gibt sie keinerlei physikalische Erklärung für weiches oder hartes Verhalten.

Klopman (30) schließlich schlug eine auf dem Pearson-Konzept aufbauende Methode zur quantitativen Betrachtung der HSAB-Theorie vor, auf die im Rahmen dieser Arbeit genauer einzugehen zu weit führen würde. Das Fazit seiner Überlegungen ist, daß die "Weichheit" eines Ions vom Lösungsmittel abhängig ist, deswegen wird sie aufgrund seiner Berechnungen als "Elektro-negativität eines Ions in Lösung" definiert. Die Übereinstimmung mit dem Pearson-Konzept ist erwartungsgemäß sehr gut, jedoch ergaben sich auch einige Überraschungen, die aus rein qualitativen Überlegungen nicht vorhersehbar waren; so z. B. daß das Tl^{3+} -Ion eine weichere Säure ist als das Tl^{+} -Ion.



Die Abbildung zeigt, daß Ionen mit höheren Oxidationsstufen ihren Säurecharakter ziemlich stark mit der Dielektrizitätskonstanten D des Lösungsmittels verändern, während er bei einwertigen Ionen nahezu unabhängig von D ist.

Für die beiden Oxidationsstufen des Quecksilbers würde das bedeuten, daß nur die Härte des Quecksilber(II)-Ions merklich vom Reaktionsmedium abhängt. Da das Disproportionierungsgleichgewicht



auch von der Stabilität der beiden jeweiligen Quecksilberkomplexe abhängt, ist also auch vom Kation her gesehen eine Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens vom Lösungsmittel nicht ausgeschlossen.

3.4. Reaktionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln

3.4.1. Einfluß des Lösungsmittels auf die Acidität des Liganden

Beschränkt man die Betrachtung auf Protonensäuren, so wird deren Acidität einerseits durch die Dielektrizitätskonstante (31) und andererseits durch den protolytischen Charakter des Lösungsmittels beeinflusst (32). Basische Medien nehmen leichter als saure ein Proton einer Säuremolekel AH auf, so daß die pK-Werte kleiner sind als in sauren Lösungsmitteln.

Nach dem Coulomb'schen Gesetz gilt für die Anziehungskraft K zwischen zwei punktförmigen elektrischen Ladungen

$$K = \frac{e_1 \cdot e_2}{D \cdot d^2}$$

Dabei bedeuten e = Ladung, d = Abstand der Ladungsträger, D = Dielektrizitätskonstante.

Das bedeutet, daß Lösungsmittel mit großen Dielektrizitätskonstanten die Coulomb'sche Anziehung zwischen den Ionen des gelösten Stoffes vermindern und dadurch seine Dissoziation fördern.

Für die Solvatationsenergie gilt nach Born (33)

$$E_{\text{solv}} = \frac{n^2}{2r} (1 - \frac{1}{D})$$

Dabei bedeuten E_{solv} = Solvatationsenergie, n = Ionenladung, r = Ionenradius.

Die Solvatationsenthalpie ist also umso negativer, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist.

Prinzipiell unterscheiden wir zwei Typen von Säure-Base-Gleichgewichten:



Bei der Dissoziation einer Neutralsäure AH entstehen zwei Ionen. Diese Ionenbildung wird in weniger polaren Lösungsmitteln erschwert, weil hier die Dielektrizitätskonstanten normalerweise niedriger sind, so daß

beim Übergang von Wasser zu organischen Lösungsmitteln eine schwächere Dissoziation (Erhöhung der pK-Werte) zu erwarten ist. Für positiv geladene konjugierte Säuren sollte der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten auf die Dissoziation gering sein, da für jedes gebildete Ion gleichzeitig ein anderes verschwindet, und damit die Zahl der geladenen Teilchen konstant bleibt. Die Überlagerung des Einflusses der Dielektrizitätskonstanten und des protolytischen Charakters des Lösungsmittels führt dazu, daß im allgemeinen beim Übergang von Wasser zu organischen Medien, wie Alkoholen, Glycolen und Glycoläthern, die pK-Werte für Säuren vom Typ der Gleichung (I) steigen, für jene vom Typ der Gleichung (II), zum Teil als Folge der erhöhten Basizität des Lösungsmittels, sinken (34;35;36).

3.4.2. Interpretation der Aciditätskonstanten

Für die dem Gleichgewicht $AH + LH \rightleftharpoons A^{\ominus} + LH_2^{\oplus}$ zukommende Massenwirkungskonstante

$$K' = \frac{a_{A^{\ominus}} \cdot a_{LH_2^{\oplus}}}{a_{AH} \cdot a_{LH}} \quad a = \text{Aktivität}$$

gilt die Beziehung

$$\Delta G = - 2,303 RT \cdot \log K' = 2,303 \cdot RT \cdot pK'$$

Der pK' -Wert der Säure AH ist direkt proportional der Änderung der freien Energie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Normalerweise werden Säure-Base-Gleichgewichte in Systemen untersucht, in denen relativ kleine Mengen von AH mit einer großen Menge Lösungsmittel umgesetzt werden. Deshalb darf man die Aktivität a_{LH} von LH bei konstanter Temperatur und konstantem Druck als konstant betrachten, und damit ergibt sich Dissoziationskonstante

$$K = K' \cdot a_{LH} = \frac{a_A^{\ominus} \cdot a_{LH_2}^{\oplus}}{a_{AH}}$$

Bei der Verwendung nichtwäßriger Lösungsmittel muß allerdings beachtet werden, daß die gemessene Dissoziationskonstante nicht mehr ohne weiteres mit der thermodynamischen Dissoziationskonstanten K verglichen werden kann. Deshalb werden diese "scheinbaren" Dissoziationskonstanten im folgenden mit K^* bezeichnet.

Die Konstante K^* ist nach W. Simon (37) bei konstanter Temperatur und konstantem Druck eine Funktion der Struktur der untersuchten Verbindung, des Lösungsmittels, der Konzentration und der Meßmethode. Es ist jedoch gezeigt worden, daß es zulässig ist, die K^* -Werte analog den thermodynamischen pK -Werten zu inter-

pretieren, wenn die Messungen standardisiert und dadurch in sich konsistent werden (38) (Lösungsmittel, Konzentration, Meßmethode, Temperatur und Druck werden konstant gehalten).

3.4.3. Meßmethode

Unter der Voraussetzung, daß $a_{A^{\ominus}}/a_{AH} = 1$ ist, läßt sich der pK-Wert direkt aus der Titrationskurve bestimmen. Fehler, die auf die Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten zurückzuführen sind, liegen für 1:1-Elektrolyte in wäßrigen Systemen mit Probenkonzentrationen von 0,01 M bei $\pm 0,05$ pK-Einheiten (39).

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden nach einer Standardmethode, die sich an Arbeiten von W. Simon (37) anlehnen, durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch von 80 Gewichtsprozent Äthylenglycolmonoäthyläther und 20 Gewichtsprozent Wasser benutzt. In Äthylenglycolmonoäthyläther waren alle verwendeten Stickstoffliganden gut löslich. Quecksilber(I)-nitrat löste sich sogar ca. dreimal so gut wie in Wasser. In einem Milliliter mit Quecksilber(I)-nitrat gesättigtem, absolutem Äthylenglycolmonoäthyläther fanden sich bei Raumtemperatur ca. 180 mg Quecksilber, während sich in wäßriger, gesättigter

Quecksilber(I)-nitrat-Lösung bei Raumtemperatur nur ca. 70 mg Quecksilber befinden. Die Zugabe von 20 Gewichtsprozent Wasser ist notwendig, weil sonst das Potential der Glaselektroden nicht stabil genug ist, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Weitere Einzelheiten der Messungen im Rahmen dieser Arbeit finden sich im Experimentellen Teil.

4. Versuche zur Darstellung von Quecksilber(I)- Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff

4.1. Auswahl der Liganden

Nach den bisherigen Erfahrungen (2) reagieren nur NH-acide, sekundäre Amine und 1,2-substituierte, NH-acide Hydrazinderivate mit Quecksilber(I)-Salzen unter Bildung von Quecksilber(I)-Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff. Als Substituenten wurden in vorliegender Arbeit Gruppen ausgewählt, die die Elektronendichte am Stickstoff vermindern und dadurch die Acidität des Protons steigern. Die pK-Werte der Verbindungen wurden, soweit nicht schon bekannt, potentiometrisch gemessen. Obwohl die Verwendung eines nichtwäßrigen, wenig polaren Lösungsmittels keine Erhöhung der Acidität versprach (da die verwendeten Substanzen nach Gleichung (I) S. 14 dissoziieren), wurde bei den Messungen und Umsetzungen neben Wasser auch Äthylen-glycolmonoäthyläther als Lösungsmittel verwendet, um das Reaktionsverhalten in unpolaren Lösungsmitteln zu prüfen. Voraussetzung war allerdings, daß sich die Liganden in beiden Medien hinreichend lösten. Die pK-Werte der Liganden variieren von 2,7 bis >11 (größere Werte sind mit der angewandten Methode nicht meßbar). Die Verbindungen mit hohen pK-Werten wurden vor allem

deswegen zur Reaktion gebracht, weil Brodersen und Limmer (2) mit entsprechenden Hydrazinderivaten erfolgreiche Umsetzungen, die kettenstrukturierte Verbindungen ergaben, durchgeführt hatten. Im einzelnen wurden folgende Liganden eingesetzt (Die pK-Werte, die in 80%igem Äthylenglycolmonoäthyläther gemessen wurden, sind mit pK* bezeichnet.).

	<u>pK_{H₂O}</u>	<u>pK*</u>
$C_6H_5CONHCN$ Benzoylcyanamid	3,2	3,9
$(C_6H_5CO)_2NH$ Dibenzamid	unlöslich	10,8
$(C_6H_5SO_2)_2NH$ Bis-(benzolsulfo)imid	1,45 (40)	unlöslich
$(CH_3SO_2)_2NH$ Bis-(methansulfo)imid	2,7	2,45
$CH_3SO_2NHCOCCH_3$ Methansulfo-acetylimid	5,1	6,9
$Cl_3CCONHPO(OCH_3)_2$ Trichloracetimino-phosphorsäuredimethylester	4,3	5,83
H_2NCN Cyanamid	10,06 - 10,82 (41,42)	>11

	<u>pK_{H₂O}</u>	<u>pK*</u>
CH ₃ CONHCO ₂ C ₆ H ₅ Acetylcarbamidsäure- phenylester	unlöslich	>11
CH ₃ CONHCO ₂ C ₂ H ₃ Acetylcarbamidsäure- äthylenester	"	>11
(C ₆ H ₅)(C ₆ H ₅ CO)NNHCOC ₆ H ₅ α, β-Dibenzoylphenyl- hydrazin	"	>11
(C ₆ H ₅) ₂ NNHCOCH ₃ N-Diphenyl-N'-acetyl- hydrazin	"	>11
C ₆ H ₅ NHN(COCH ₃)C ₆ H ₅ N-Acetylhydrazobenzol	"	>11
(CH ₃ CO)(CH ₃ OOC)NNHCOOCH ₃ N-Acetylhydrazin-NN'- dicarbonsäuredimethyl- ester	"	>11
(CH ₃ CO)NHN(CH ₃ CO)(C ₆ H ₅) α, β-Diacetylphenyl- hydrazin	"	>11
CH ₃ CONHCONHCOCH ₃ Diacetylharnstoff	>11	>11
C ₆ H ₅ CONHCONHCOC ₆ H ₅ Dibenzoylharnstoff	"	>11

Die Umsetzungen dieser Verbindungen mit Quecksilber(I)-nitrat bzw. Quecksilber(I)-perchlorat führten nur in zwei Fällen zu den gewünschten Produkten, die im folgenden beschrieben werden. Sonst trat immer mehr oder weniger schnell Disproportionierung des $\text{Hg}_2^{2\oplus}$ -Ions ein oder es bildeten sich basische Quecksilber(I)-nitrate. Lediglich Cyanamid reagierte zu zunächst etwas überraschenden Produkten, die auch im folgenden Abschnitt besprochen werden.

4.2. Ergebnisse der bisherigen Umsetzungen

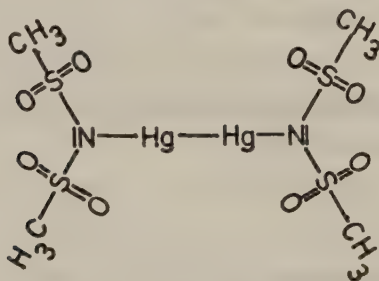
Es wurden zwei neue Quecksilber(I)-Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff dargestellt, die Gruppenstruktur aufweisen. Es scheint sich die Ansicht von J. Limmer zu bestätigen, daß Quecksilber(I)-Verbindungen, die mit dreibindigem Stickstoff Gruppenstrukturen bilden, instabiler sind als entsprechende polymere Ketten. Die kritische obere Grenze scheint bei Gruppenstrukturen bei einem pK-Wert von ungefähr 4,5 zu liegen. So reagiert z. B. Trichloracetimino-phosphorsäuredimethylester in wäßriger Lösung (pK = 4,3) gerade noch unter Substitution, wenn das Reaktionsprodukt schnell isoliert werden kann, während Methansulfoacetylimid in wäßriger Lösung (pK = 5,1) unter Disproportionierung des $\text{Hg}_2^{2\oplus}$ -Ions reagiert. In Über-

einstimmung mit dieser Theorie führten beide Liganden in Äthylenglycolmonoäthyläther, wo sie pK^* -Werte von 5,8 bzw. 6,9 zeigen, zur Disproportionierung des Hg_2^{2+} -Ions. Ungeklärt bleibt jedoch, warum Benzolsulfoimid trotz seines niedrigen pK -Wertes zur Disproportionierung des Hg_2^{2+} -Ions führt. Da dieser Effekt auch bei entsprechend substituierten Hydrazinen auftritt, ist er nicht ohne weiteres mit sterischen Faktoren erklärbar. Auch die Vermutung, daß es eine untere pK -Wertgrenze für die Liganden gibt, ist nicht haltbar, nachdem schon ein Quecksilber(I)-derivat des Dicyanamids bekannt ist, obwohl Dicyanamid zu den starken Säuren gerechnet werden muß (43).

4.3. Bis-(methansulfo)imid als Ligand

Die Umsetzung dieses Liganden wurde bereits mit Quecksilber(I)-carbonat in Benzol durchgeführt (2). Es entstand dabei ein äußerst feinkristalliner Niederschlag der Zusammensetzung $((CH_3SO_2)_2N)_2Hg_2$. Es sollte nun versucht werden, dieses Produkt durch eine Einphasenreaktion kristallin zu erhalten. Es gelang, durch Umsetzung von Quecksilber(I)-nitrat und Bis-(methansulfo)imid in Wasser die obige Quecksilber(I)-Verbindung in Form von kurzen, prismatischen Einkristallen zu er-

halten. Neben der bereits vorhandenen Guinier-Aufnahme wurden Drehkristallaufnahmen der nullten, ersten und zweiten Schichtlinie durchgeführt. Die Substanz erwies sich als triklin und der Raumgruppe $P1$ bzw. $P\bar{1}$ zugehörig. Die Ermittlung der Gitterkonstanten und weitere röntgenographische Untersuchungen wurden vorläufig zurückgestellt. Es ist aber zu vermuten, daß folgende Moleküle im Gitter vorliegen:



Quecksilber(I)-bis-(methansulfo)imid

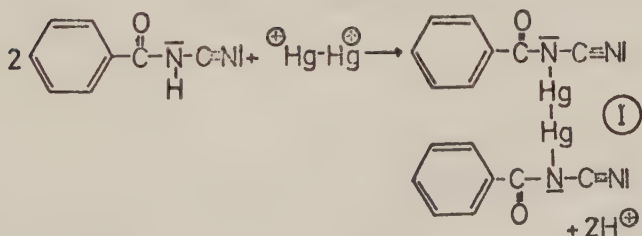
4.4. Benzoylcyanamid als Ligand

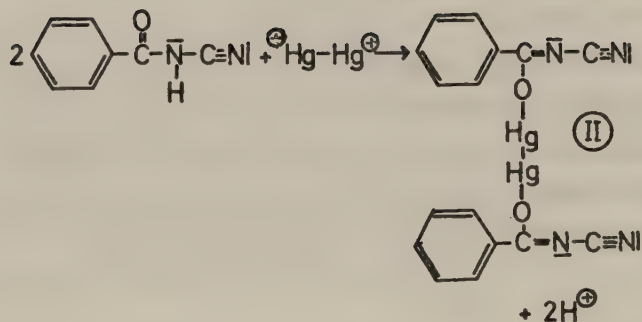
Benzoylcyanamid besitzt aufgrund der stark elektronenziehenden Benzoyl- bzw. Cyangruppe ein sehr acides Proton am Stickstoff. Der pK-Wert wurde in wäßriger und in 80%iger Äthylenglycolmonoäthylätherlösung potentiometrisch gemessen und zeigte folgende Werte:

$$\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} = 3,2$$

$$\text{pK}^* = 3,9$$

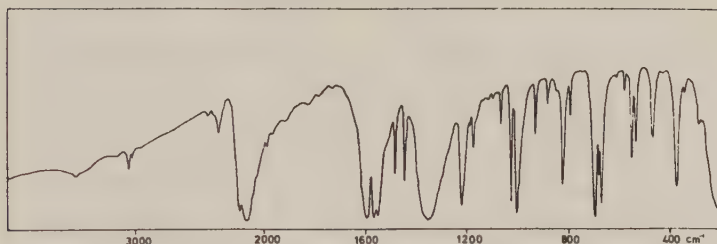
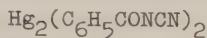
Das bedeutet, daß Benzoylcyanamid eine erheblich stärkere Säure als Essigsäure ($\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} = 4,75$) ist. Demnach war zu erwarten, daß die Quecksilber(I)-Ionen mit dem Benzoylcyanamid unter Substitution des Protons reagieren würden und eine Bindung entweder mit dem Sauerstoff oder dem Stickstoff des Benzoylcyanamidations eingehen sollten. Damit wären Formel I bzw. Formel II möglich.





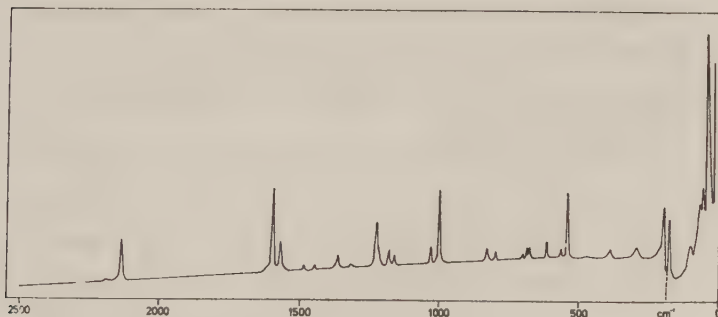
Benzoylcyanamid wurde sowohl in Wasser, wo es sich sehr schlecht löst, als auch in absolutem Äthylen-glycolmonoäthyläther mit Quecksilber(I)-nitrat und Quecksilber(I)-perchlorat umgesetzt. Alle Umsetzungen lieferten das gleiche Produkt $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONCN})_2$. Die Substanz war farblos, feinkristallin, unempfindlich gegen Licht und Feuchtigkeit und zersetzte sich erst oberhalb 130°C . In allen gängigen Lösungsmitteln war sie nicht merklich löslich.

4.4.1. Diskussion der Schwingungsspektren von



IR-Spektrum von $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONCN})_2$

Die Diskussion der Schwingungsspektren beschränkt sich auf einige markante Banden außerhalb des "Fingerprint-Bereiches". Eine genauere Analyse der Schwingungsspektren war nicht möglich, da die Kristallstruktur der Verbindung nicht bekannt ist und weil die Zahl der zuzuordnenden Banden sehr groß ist.



Raman-Spektrum von $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONCN})_2$

Die NH-Schwingung des Liganden bei 3240 cm^{-1} (IR) ist bei der Quecksilber-Verbindung verschwunden, womit die Substitutionsreaktion bewiesen ist. Sowohl die Carbonylbande als auch die CN-Valenzschwingung sind um ca. 150 Wellenzahlen gegenüber der Ausgangsverbindung erniedrigt worden. Das darf als wichtiger Hinweis für die Ausbildung einer Hg-N-Bindung, wie in Formel I, angesehen werden. Wäre das Quecksilber(I)-Ion nämlich am Sauerstoff, wie in Formel II, gebunden, dann würde die CO-Bindung wegen der hohen Polarisierbarkeit des Quecksilbers in den Bereich einer Einfachbindung geraten. Da einerseits die CO-Schwingung im IR- und im Raman-Spektrum durchaus noch im Bereich der normalen Carbonylschwingungen erscheinen und andererseits die CN-Valenzschwingung um einen sehr ähnlichen Betrag erniedrigt wird, muß man annehmen, daß der Stickstoff zwischen den beiden funktionellen Gruppen die CO-Bindung und die CN-Bindung durch Elektronenentzug schwächt. Damit ist die Gruppenstruktur I mit hoher Wahrscheinlichkeit als Produkt zu betrachten.

4.5. Trichloracetimino-phosphorsäuredimethylester
 $(\text{Cl}_3\text{CCONHPO}(\text{OCH}_3)_2)$ als Ligand

Dieser Ligand wurde wegen seiner großen Acidität und seiner guten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln gewählt. Die pK-Werte wurden in Wasser und wäßriger 80%iger Äthylenglycolmonoäthyläther-Lösung gemessen und betrugen: $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} = 4,3$ und $\text{pK}^* = 5,8$. Dieser beachtliche Aciditätsunterschied ließ bei den Umsetzungen in beiden Lösungsmitteln von vornherein ein verschiedenes Reaktionsverhalten erwarten.

In Äthylenglycolmonoäthyläther erhielt man zwar ein farbloses, gallertartiges Reaktionsprodukt, das jedoch so schnell unter Graufärbung disproportionierte, daß eine Isolierung nicht möglich war. In Wasser dagegen wurde nach vorsichtigem Abpuffern der Reaktionslösung mit 5%iger wäßriger Natriumbicarbonatlösung ein farbloses, feinkristallines Produkt der Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{Cl}_3\text{CCONPO}(\text{OCH}_3)_2)_2$ erhalten.

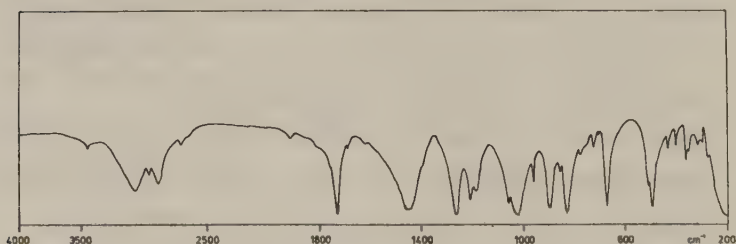
Das Produkt war nach dem Trocknen stabil gegen Licht- einwirkung, zersetzte sich jedoch durch die Luftfeuchtigkeit innerhalb weniger Tage. Unter Luftabschluß aufbewahrt, war sogar nach Wochen noch keine Zersetzung zu erkennen. Ein Schmelzpunkt konnte nicht ermittelt werden, vielmehr schied die Substanz oberhalb 75°C Quecksilber-Tröpfchen aus. Einige Schwierigkeiten be-

reitete die Reinigung der Substanz vor allem von mitgerissenem Quecksilber(I)-nitrat, so daß die Nitratbanden im IR-Spektrum noch erscheinen. Wie die Analysen zeigen, liegen die Verunreinigungen jedoch unter 2 %.

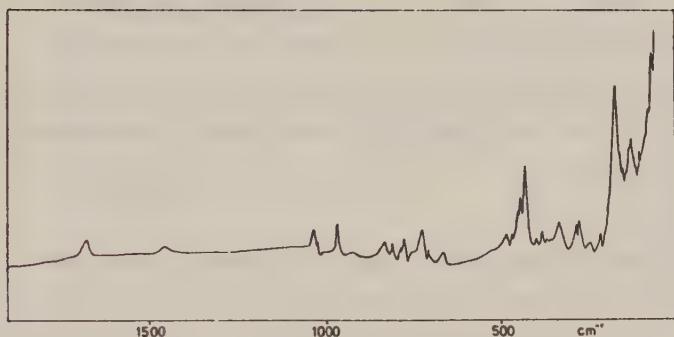
4.5.1. Guinier-Aufnahmen von $\text{Hg}_2(\text{Cl}_3\text{CCONPO}(\text{OCH}_3)_2)_2$

Die Guinier-Aufnahme der Substanz erwies sich als sehr linienreich. Alle Indizierungsversuche blieben erfolglos; wahrscheinlich ist eine niedrige Kristallsymmetrie vorhanden. Einkristalle waren nicht zu erhalten.

4.5.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen



IR-Spektrum von $\text{Hg}_2(\text{Cl}_3\text{CCONPO}(\text{OCH}_3)_2)_2$



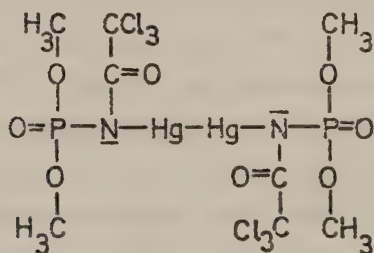
Raman-Spektrum von $\text{Hg}_2(\text{Cl}_3\text{CCONPO}(\text{OCH}_3)_2)_2$

Zunächst fällt auf, daß sowohl die Carbonylschwingung (1730 cm^{-1} IR) als auch die PO-Valenzschwingung (1264 cm^{-1} IR) in der Quecksilber-Verbindung zu tieferen Wellenzahlen als im freien Liganden verschoben sind (1670 cm^{-1} bzw. 1190 cm^{-1}). Das kann als Indiz für eine Bindung des Quecksilber(I)-Ions am Stickstoff gewertet werden. Die NH-Valenzschwingung erscheint bei der Ausgangsverbindung bei 3450 cm^{-1} (IR) nur mit geringer Intensität. In der Quecksilber-Verbindung sollte sie wegen der Substitution des Protons nicht mehr erscheinen, jedoch kann dieses Verschwinden nicht bestätigt werden, weil der Bereich um 3400 cm^{-1} von einer breiten Wasserbande überlagert wird. Ebenfalls auf einen nicht entfernbaren Wassergehalt dürfte die intensive Bande bei 1620 cm^{-1} zurückzuführen sein.

Die Banden bei 1020 cm^{-1} (IR) (Ligand) und 1040 cm^{-1} (IR) (Quecksilberderivat) entsprechen der PO-Alkylgruppe. Das Raman-Spektrum zeigt starke Fluoreszenz, deshalb sind nur relativ intensive Banden sichtbar. Die starke Bande bei 178 cm^{-1} wird der Hg-Hg-Schwingung zugeordnet.

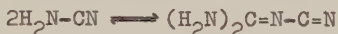
Eine genaue Zuordnung aller Schwingungen ist wegen der Kompliziertheit der Spektren und der fehlenden Kristallstruktur der Verbindung nicht möglich. Bei dem Bandenreichtum der Spektren ist auch die hier vorgenommene Zuordnung der charakteristischen Banden mit einiger Unsicherheit behaftet.

Die Zusammensetzung der Verbindung und die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen machen folgende Molekülstruktur wahrscheinlich:

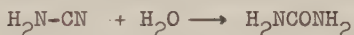


4.6. Cyanamid als Ligand

Cyanamid neigt sowohl in Lösung als auch in festem Zustand zur Dimerisierung zu Dicyandiamid.



Deshalb wurde bei der Umsetzung mit Quecksilber(I)-Verbindungen eine wäßrige, saure Lösung des Mononatriumsalzes NaNHCN verwendet. Das so freiwerdende Cyanamid ist in saurer Lösung relativ stabil und geht nur sehr langsam in Harnstoff über (44,45,46).



Mit Schwermetallsalzen bildet Cyanamid in schwach-saurer, wäßriger Lösung normalerweise Metallcyanamide. Während die zweiwertigen Ionen von Ni, Co, Fe, Mn, Zn und Cd jeweils ein Proton ersetzen, werden durch andere Schwermetallionen, wie z. B. Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} oder Pb^{2+} , beide H-Atome substituiert (47).

Die Umsetzung von Quecksilber(I)-nitrat mit Cyanamid in wäßriger Lösung bei pH 3 - 4 lieferte gelbe Produkte, die sehr schwer zu isolieren waren, weil sie sich im Reaktionsmedium als sehr instabil erwiesen. Erst die isolierten, sorgfältig getrockneten Produkte, waren stabiler und zersetzten sich nur langsam unter Grünfärbung. Den gefundenen Analysenwerten war jedoch

keine vernünftige Zusammensetzung zuzuordnen. Setzt man dagegen beide Reaktionspartner in 2n Salpetersäure bzw. Perchlorsäure um, so erhält man stabile, gelbe Verbindungen mit den Bruttozusammensetzungen $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{NO}_3)$ bzw. $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{ClO}_4)$. Dieses Ergebnis erscheint im Vergleich der Reaktionen anderer Schwermetallionen mit Cyanamid überraschend. Die Angaben von S. K. Deb und A. D. Joffé (47), die die Darstellung eines Quecksilber(I)-cyanamids der Zusammensetzung Hg_2CN_2 aus neutralen, wäßrigen Lösungen eines nicht näher spezifizierten Quecksilber(I)-Salzes und Natriumcyanamid schildern, ließen sich in keiner Weise bestätigen. Erstens ist kein lösliches Quecksilber(I)-Salz bekannt, das in wäßriger, neutraler Lösung nicht hydrolysieren würde. Zweitens ist die Angabe der Autoren, daß Hg_2CN_2 in Ammoniumacetatlösung löslich wäre, absolut unglaublich. Uns ist keine Quecksilber(I)-Verbindung bekannt, die, ob löslich oder unlöslich, in wäßriger Ammoniumacetatlösung nicht sofort disproportionieren würde.

Nimmt man die Umsetzungen in stark sauren Lösungen vor, so erhält man stabile Produkte, die jedoch nicht die erwartete Zusammensetzung Hg_2CN_2 bzw. $\left[(\text{Hg}_2(\text{CNNH}_2)_2) \right]^{2+}$ besitzen, sondern wie oben erwähnt der Formel $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{NO}_3)$ bzw. $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{ClO}_4)$ entsprechen.

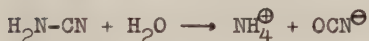
Dieses Ergebnis scheint im Vergleich zu Reaktionen anderer Schwermetallkationen mit Cyanamid überraschend, wird jedoch durch die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen untermauert.

4.6.1. Diskussion des Reaktionsverlaufs

Die Reaktion

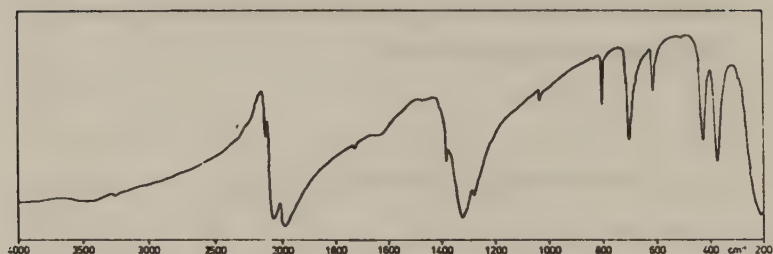
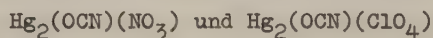


entspricht einer Hydrolyse des Cyanamids nach

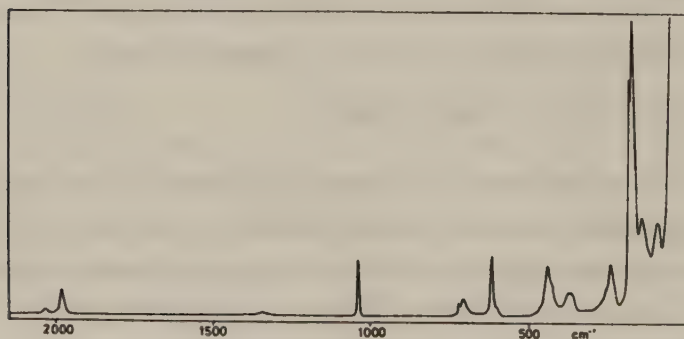


Bei der Hydrolyse des Cyanamids zu Harnstoff ist Ammoniumcyanat als Zwischenstufe denkbar, zumal Harnstoff in saurer sowie in neutraler Lösung mit Ammoniumcyanat im Gleichgewicht steht (48;49;50). Demnach sollte es möglich sein, die Verbindung $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{NO}_3)$ auch aus Harnstoff darzustellen. Diese Umsetzung wurde versucht. In diesem Fall war die Reaktionsgeschwindigkeit allerdings so gering, daß erst nach einigen Tagen ein stark verunreinigtes Produkt isoliert werden konnte, das jedoch keine exakte Identifikation zuließ. Somit scheint der Schluß gerechtfertigt, daß Cyanamid in saurer Lösung und in Gegenwart von Quecksilber(I)-Ionen primär zum Cyanat hydrolysiert.

4.6.2. Diskussion der Schwingungsspektren von



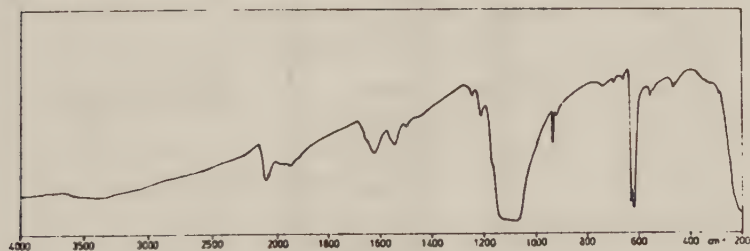
IR-Spektrum von $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{NO}_3)$



Raman-Spektrum von $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{NO}_3)$

Die Verbindung $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{NO}_3)$ zeigt zunächst einmal eindeutig alle zu erwartenden Nitratbanden im IR-Spektrum. Damit war die Zusammensetzung Hg_2CN_2 bereits ausgeschlossen, zumal die Verbindung sehr rein erhalten werden konnte. Die ν_1 -Nitratbande ist eigent-

lich für Moleküle der Symmetrie D_{3h} im IR-Spektrum verboten. Sie erscheint hier jedoch, weil in Nitrato-komplexen wegen der gewinkelten Gruppe Me-O-N die Eigensymmetrie auf C_s erniedrigt wird. Das könnte auch der Grund für die Aufspaltung der zweifach ent-arteten ν_3 -Nitratschwingungen sein. Die Charakteri-sierung der Cyanatbanden wird durch die breite ν_3 -Schwingung des Nitrats im IR-Spektrum erschwert, weil gerade in diesem Bereich um 1300 cm^{-1} die ν_1 -Schwingungen des Cyanations zu erwarten sind. Des-halb war die Darstellung der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{ClO}_4)$ hilfreich. Ihr undefinierter, scheinbar nicht entfern-barer Wassergehalt führte zwar zu etwas unklaren Ana-lysenenergebnissen, jedoch erwies sich die Verbindung für die schwingungsspektroskopische Untersuchung als durchaus brauchbar.



IR-Spektrum von $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{ClO}_4)$

IR- und Ramanbanden von $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{NO}_3)$

IR	Raman	Zuordnung
3450 vw		H_2O
2120 m		
2064 vs	2038 vw	$\nu_3 \text{OCN}^\ominus$
1990 vs	1983 m	
1728 vw		$\nu_1 + \nu_4 \text{NO}_3^\ominus$
1640 vw		
1380 s		
1320 vs	1343 vw	$\nu_3 \text{NO}_3^\ominus$
1280 s		
1032 w	1038 s	$\nu_1 \text{NO}_3^\ominus$
	818 vw	
803 m		$\nu_2 \text{NO}_3^\ominus$
	722 w	
702 s	707 m	$\nu_4 \text{NO}_3^\ominus$
612 m	617 s	$\nu_2 \text{OCN}^\ominus$
	603 w	
425 s	443 s	
370 s	367 m	
	244 s	
	185 vs	
	176 vs	Hg-Hg-Valenz
	146 s	
	97 s	
	50 vs	
	42 vs	
	21,5 s	

w = schwach s = stark m = mittel
 vw = sehr schwach vs = sehr stark

IR- und Ramanbanden von $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{ClO}_4)$

IR	Raman	Zuordnung
3450 w		H_2O
2200 w		
2130 w		$\nu_3 \text{OCN}^\ominus$
2100 m		
	2072 vw	
1630 m		H_2O
1547 m		
1500 vw		
1250 w		Fermi Resonanz?
1211 m		$\nu_1 \text{OCN}^\ominus$
1060 -	1095 vw	$\nu_3 \text{ClO}_4^\ominus$
1150 vs	1023 vw	
935 m	928 s	$\nu_1 \text{ClO}_4^\ominus$
745 w		
700 vw		
	684 m	
663 vw		
630 vs		$\nu_4 \text{ClO}_4^\ominus$
	623 w	
620 s		$\nu_2 \text{OCN}^\ominus$
555 w		
468 w	464 w	$\nu_2 \text{ClO}_4^\ominus$
	428 m	
	338 vw	
	213 w	
	177 vs	Hg-Hg-Valenz
	59 s	
	38 s	

Die Zuordnung der $\text{ClO}_4^\ominus$ -Banden gelingt einwandfrei. Während die ν_3 -Cyanatbande in der Perchloratverbindung erwartungsgemäß bei 2100 cm^{-1} erscheint, tritt sie in der Nitratverbindung erheblich tiefer und in zwei starke Banden aufgespalten bei 1990 cm^{-1} und 2064 cm^{-1} auf. Die Bande bei 1990 cm^{-1} ist nicht eindeutig zuzuordnen; sie ist auch im Raman-Spektrum zu beobachten. Es wäre möglich, daß eine ungewöhnlich niedrige $(\text{OCN}^\ominus)$ -Frequenz (1990 cm^{-1}) auf ein Isomerenmisch $\left[\text{Hg}_2\text{OCN}\right]^\oplus / \left[\text{Hg}_2\text{NCO}\right]^\oplus$ zurückzuführen ist. Die Energiedifferenz zwischen beiden Isomeren dürfte so gering sein, daß die Umorientierung des Cyanations durch den Einfluß des Nitrat-Anions zwanglos erklärbar scheint. $\nu_1\text{OCN}^\ominus$ ist in der Nitratverbindung durch die ν_3 -Nitratbande verdeckt, tritt aber in der Perchloratverbindung im IR- sowie im Raman-Spektrum bei 1211 cm^{-1} auf, ebenso wie eine Schwingung bei 1250 cm^{-1} , die mit einigem Vorbehalt der Fermischwingung des Cyanations zugeordnet werden kann (51). Die $\nu_2\text{OCN}^\ominus$ -Bande ist in beiden IR-Spektren und in den Raman-Spektren ohne Schwierigkeiten zuzuordnen. Die Hg-Hg-Valenzschwingung wird den starken Ramanbanden bei entweder 176 cm^{-1} oder 185 cm^{-1} zugeordnet.

5. Versuche zur Darstellung von Quecksilber(I)-
Verbindungen mit vierbindigem Stickstoff

5.1. Auswahl der Liganden

Bei den in dieser Verbindungsklasse bisher mit Erfolg verwendeten Liganden handelt es sich entweder um aromatische Stickstoffheterocyclen oder um primäre, aromatische Amine. nach Gleichung (II) Seite 14 war bei diesen basischen Liganden in wenig polaren Lösungsmitteln eine Erniedrigung der pK-Werte zu erwarten. Deshalb wurde versucht, die Reihe der bisher verwendeten Liganden um aliphatische Amine und um Stickstoffheterocyclen, die in wäßrigem Medium aufgrund ihrer Basizität eine Disproportionierung des $\text{Hg}_2^{2\oplus}$ -Ions hervorrufen, zu erweitern. Im einzelnen wurden folgende Liganden eingesetzt. Ihre pK-Werte wurden, soweit nicht bereits bekannt, potentiometrisch gemessen.

	<u>pK_{H₂O}</u>	<u>pK*</u>
1.4-Diazabicyclo (2.2.2)- octan (DABCO)	8,7	8,0
Hexamethylentetramin	4,9	4,9
Äthylamin	10,75	10,0
Diäthylamin	11,1	9,8
Triäthylamin	10,81	9,1
Triphenylamin	<2 (nicht mehr meßbar)	
Pyridin	5,6	3,7
γ-Picolin	6,0	4,2

5.2. Ergebnisse dieser Umsetzungen

Zu neuen Quecksilber(I)-Verbindungen mit vierbindigem Stickstoff führten die Umsetzungen mit DABCO, Hexamethylenetetramin und Pyridin. Diese neuen Verbindungen werden anschließend einzeln diskutiert. Die Umsetzungen mit Äthylamin und Diäthylamin führten in allen benutzten Lösungsmitteln zur Disproportionierung des Hg_2^{2+} -Ions. Triphenylamin ging zunächst keine sichtbare Reaktion mit Quecksilber(I)-nitrat ein, ließ jedoch nach einigen Tagen das Quecksilber(I)-Ion disproportionieren. Dies ist ein weiteres Indiz für die Vermutung, daß schwachbasische Amine unterhalb einer bestimmten pK-Wertgrenze keine Addukte mehr mit Hg_2^{2+} -Ionen bilden. γ -Picolin reagiert sowohl in Wasser als auch in Äthylenglycolmonoäthyläther unter sofortiger Disproportionierung des Hg_2^{2+} -Ions, obwohl sein pK*-Wert ziemlich niedrig liegt. Bei -15°C erhält man jedoch in absolutem Äthylenglycolmonoäthyläther ein farbloses, gallertartiges Reaktionsprodukt, das bei dieser Temperatur, in Lösung auch nach ca. 10 Min., noch keine Zersetzungserscheinungen zeigt. Alle Versuche zur Isolierung des Produkts scheiterten, obwohl die Temperatur bei allen Operationen nie -15°C überschritt. Offensichtlich bilden sich an den aktiven Stellen der Glasfritte Zersetzungskeime, die sich

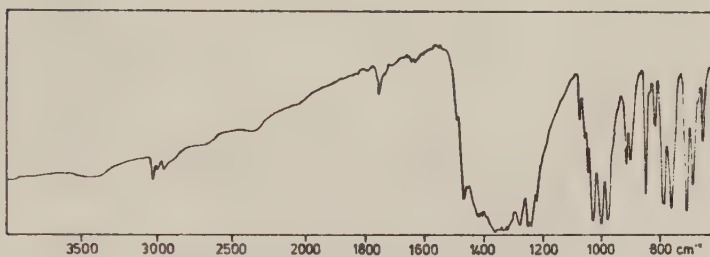
dann beim Absaugen durch den gesamten Niederschlag verbreiten, so daß eine Isolierung des unzersetzten Produktes nicht möglich war.

Triäthylamin reagierte, trotz seines stark basischen Charakters, ohne Disproportionierung mit einem großen Überschuß von Quecksilber(I)-nitrat, bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit. Es entstanden je nach Mengenverhältnis der eingesetzten Verbindungen farblose bis gelbe Produkte, die bei schnellem Arbeiten auch isolierbar waren. Der analytischen Zusammensetzung ließ sich jedoch vorerst keine vernünftige Struktur zuordnen. Die hohen Kohlenstoffwerte von immerhin 4,3 % bewiesen jedoch, daß es sich nicht um Hydrolyseprodukte des Quecksilber(I)-nitrats handeln kann.

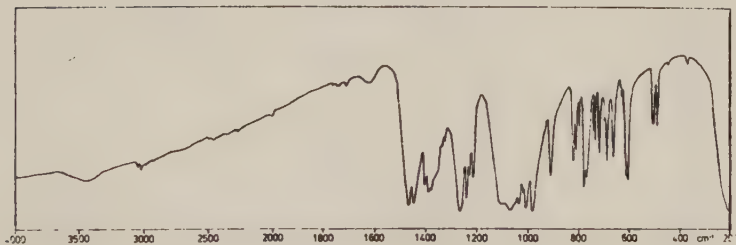
5.3. Urotropin als Ligand

Urotropin wurde nach den Angaben von J. M. Korenman (52) in wäßriger Lösung mit Quecksilber(I)-nitrat und Quecksilber(I)-perchlorat umgesetzt. Im Falle des Nitrats wurde eine farblose, gegen Licht und Feuchtigkeit unempfindliche Verbindung erhalten, deren Analysendaten der Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)(\text{NO}_3)_2$ entsprachen. Analog wurde eine Perchloratverbindung der Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)(\text{ClO}_4)_2$ dargestellt, die sich jedoch als wesentlich empfindlicher erwies und bereits nach einigen Tagen trotz Lagerung unter Luftabschluß Zersetzungserscheinungen zeigte. Für die Perchloratverbindung stimmten die Analysenwerte nur sehr grob mit der oben angegebenen Summenformel überein, was wahrscheinlich auf einen undefinierten Wassergehalt zurückzuführen ist, der sich auch durch sorgfältiges Trocknen im Hochvakuum nicht entfernen ließ. Da Hexamethylentetramin in wäßriger Lösung den gleichen pK-Wert aufwies wie in 80%iger Äthylenglycol-monoäthyläther-Lösung, wurde auch in diesem Lösungsmittel die Umsetzung mit Quecksilber(I)-nitrat durchgeführt. Sie führte erwartungsgemäß zum gleichen, allerdings wesentlich feinkristallineren Produkt $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)(\text{NO}_3)_2$. Die entsprechende Perchloratverbindung ließ sich allerdings in diesem Lösungsmittel nicht darstellen.

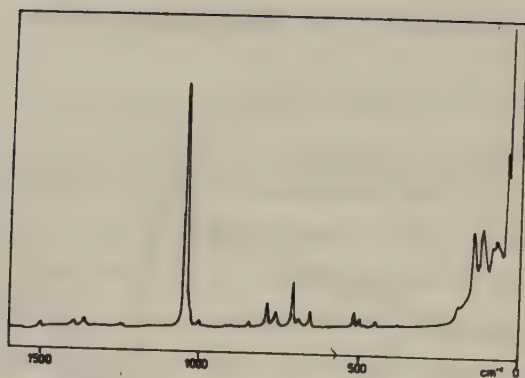
5.3.1. Diskussion der Schwingungsspektren



IR-Spektrum von $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)(\text{NO}_3)_2$



IR-Spektrum von $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)(\text{ClO}_4)_2$



Raman-Spektrum von $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)(\text{NO}_3)_2$

IR- und Ramanbanden von $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)(\text{NO}_3)_2$ in cm^{-1}

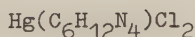
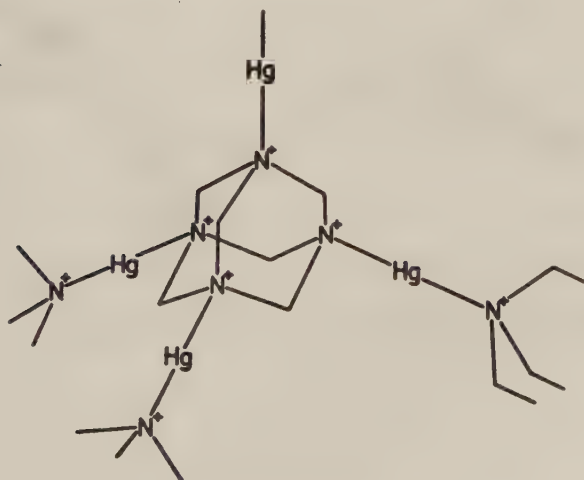
IR	Raman	Zuordnung
3400 -		H_2O
3500 w		
3030 m		
3000 w		
2980 w (2959)		$\nu_1 + \nu_4 \text{NO}_3^\ominus$
1755 m (2890)		
1490 s	1500 w	
1468 s (1466)	(1455)	
1415 vs	(1440)	$\nu_3 \text{NO}_3^\ominus$
	1396 w	
1375 -		
1320 vs (1364)	1366 w (1350)	
1280 vs	1290 vw (1236)	$\nu_1 \text{NO}_3^\ominus$
1250 vs		
1223 vs (1239)		
1075 m		
1055 s	(1050)	$\nu_4 \text{NO}_3^\ominus$
1050 s	1048 vs (1048)	
1030 vs (1047)	(1022)	
1005 vs (1013)	1000 w (1009)	
980 vs		$\nu_4 \text{NO}_3^\ominus$
915 s	(952)	
900 s		
850 vs	844 w	
820 m (825)	(818)	$\nu_4 \text{NO}_3^\ominus$
790 vs	790 m (783)	
765 vs	764 m	
710 vs	710 s	
690 vs	690 w	$\nu_4 \text{NO}_3^\ominus$
655 m (669)	656 m (668)	
	520 m	
(512)	147 vs (511)	
	119 vs	Hg-Hg-Valenz'

In () Banden des gasförmigen (IR) bzw. gelösten (Ra) freien Liganden.

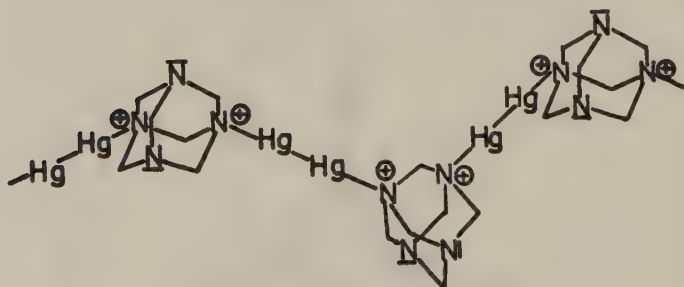
IR- und Ramanbanden von $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)(\text{ClO}_4)_2$ in cm^{-1}

IR	Raman	Zuordnung
3300-3600 w		H_2O
3050 vw		
3028 w		
1710 vw		
1620 w		
1465 vs		
1445 vs		
1400 vs		
1390 vs		
1378 vs		
1328 m		
1264 vs		
1240 vs		
1228 vs		
1215 s		
1050-1120 vs	1054 s	$\nu_3 \text{ClO}_4^\ominus$
1007 vs	1012 m	
973 vs		
910 s	926 m	$\nu_1 \text{ClO}_4^\ominus$
820 s	818 vw	
810 s		
800 m		
780 s	780 w	
770 s		
	744 w	
735 m	728 m	
720 s		
690 s	700 w	
665 s		
605 s	622 w	$\nu_4 \text{ClO}_4^\ominus$
505 m		
490 m	456 w	$\nu_2 \text{ClO}_4^\ominus$
	180 m	
	172 m	
	136 vs	Hg-Hg-Valenz

Das freie Urotropinmolekül hat die Symmetrie der Punktgruppe T_d (53). Aufgrund dieser hohen Symmetrie reduziert sich die Zahl der Eigenschwingungen durch Entartung von 60 auf 25. Davon sind sieben sowohl Raman als auch IR inaktiv. Im Raman-Spektrum treten erwartungsgemäß 18 Banden auf, im IR-Spektrum sind nur neun zu beobachten. Zum Vergleich seien Untersuchungen von G. Reiniger (54) an einem Quecksilber(II)-Addukt der Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)\text{Cl}_2$ angeführt. Dort zeigten die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen, daß die Symmetrie des Urotropinmoleküls weitgehend erhalten blieb. Daraus leitete Reiniger ein dem Aufbau der Millon'schen Base entsprechendes Strukturmodell ab.



Diese hochsymmetrische Anordnung kann in den vorliegenden Verbindungen schon aus stöchiometrischen Gründen nicht existieren. Entsprechend der starken Symmetrierniedrigung weisen die Schwingungsspektren nunmehr ein Vielfaches an Banden auf, so daß eine einwandfreie Zuordnung ohne Kenntnis der Kristallstruktur nicht sinnvoll ist. Deshalb werden in den Tabellen viele Banden kommentarlos mit den Schwingungen des Liganden verglichen, und die verbleibenden Zuordnungen sind ebenfalls mit einiger Unsicherheit behaftet. Die nach der stöchiometrischen Zusammensetzung wahrscheinlichste Struktur dürfte einem polymeren, kettenförmigen Kation zukommen.



Strukturvorschlag für $\text{Hg}_2(\text{Urotropin})(\text{NO}_3)_2$

5.4. Pyridin als Ligand

Umsetzungen von Pyridin mit Quecksilber(I)-Salzen in wäßriger Lösung sind bis jetzt stets an der Disproportionierung des Quecksilber(I)-Ions gescheitert (55,2). Als Grund nahm man die zu hohe Basizität des Pyridins ($pK = 5,36$) an. Jedoch sind Umsetzungen mit Pyridinderivaten geringerer Basizität möglich. So wurden bereits Umsetzungen mit 3-Chloropyridin ($pK = 2,81$) und 4-Cyanopyridin ($pK = 1,86$) zum.

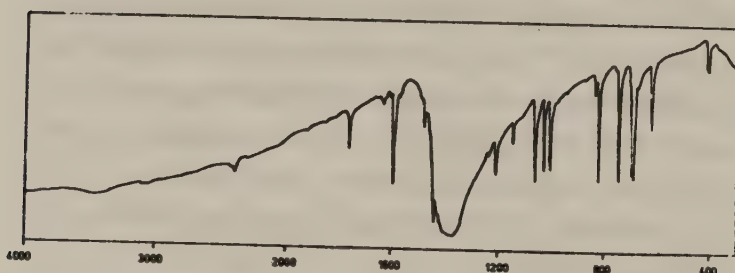
$\left[\text{Hg}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCl})_2 \right]^{2\oplus}$ bzw. zum $\left[\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2 \right]^{2\oplus}$ beschrieben (12).

Angesichts der Tatsache, daß Pyridin in 80%igem Äthylenglycolmonoäthyläther eine wesentlich geringere Basizität zeigte ($pK = 3,7$), sollte man aufgrund der bereits diskutierten Stabilitätsgrenzen erwarten, daß in diesem Lösungsmittel Umsetzungen mit Quecksilber(I)-Ionen und Pyridin erfolgreich verlaufen würden.

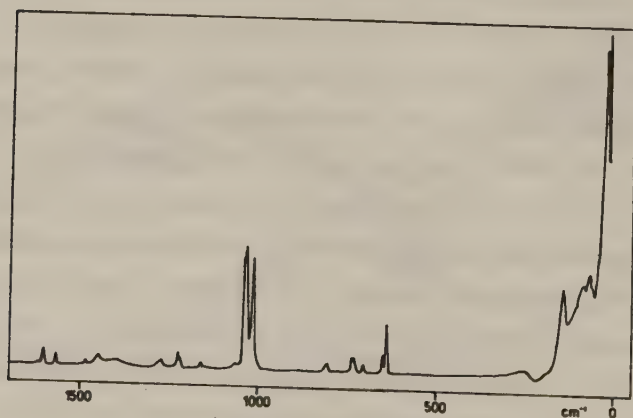
Es wurden deshalb Umsetzungen von Quecksilber(I)-nitrat und Quecksilber(I)-perchlorat mit Pyridin in absolutem Äthylenglycolmonoäthyläther durchgeführt. Dabei wurde tatsächlich eine farblose, sehr feinkristalline Substanz der Zusammensetzung $(\text{Hg}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}))(\text{NO}_3)_2$ isoliert, die sich als wenig empfindlich gegen Licht und Feuchtigkeit zeigte und sich erst oberhalb ca. 105°C zersetzte. Die entsprechende Perchloratverbindung konnte nicht isoliert werden. Scheinbar ist die Komplexbil-

dungstendenz des Perchlorat-Anions zu gering, um die Verbindung zu stabilisieren.

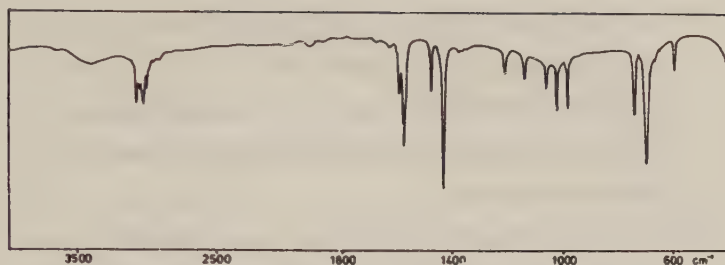
5.4.1. Diskussion der Schwingungsspektren



IR-Spektrum von $(\text{Hg}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}))(\text{NO}_3)_2$



Raman-Spektrum von $(\text{Hg}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}))(\text{NO}_3)_2$



IR-Spektrum von Pyridin

In den Schwingungsspektren der Pyridinmetallkomplexe lassen sich vergleichsweise leicht alle Banden des freien Pyridins mit geringen Verschiebungen und Aufspaltungen wiedererkennen. Ebenso läßt sich, nach IR- und Ramanuntersuchungen von N. S. Gill et al. (56) eindeutig zwischen koordinativ gebundenem Pyridin, dem Pyridinium-Ion und der freien Base unterscheiden.

Im vorliegenden IR-Spektrum des $\text{Hg}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{NO}_3)_2$ sind zunächst einmal alle Nitratbanden gut zu sehen. Die Bande bei 1760 cm^{-1} entspricht einer Kombinations-schwingung $\nu_1 + \nu_4$, die bei Nitratverbindungen häufig beobachtet wird. Folgende Kriterien weisen auf koordinativ gebundenes Pyridin hin (57):

1. Die neue schwache Bande bei 1235 cm^{-1}
2. Die Verschiebung der starken, durch eine Schulter gekennzeichnete Bande bei 1578 cm^{-1} (Pyridin) nach 1592 cm^{-1} (Komplex)

3. Die Bande bei 1593 cm^{-1} des freien Pyridins ist eine Kombinationsschwingung der Banden $1 + 6a$, verstärkt durch Fermiresonanz mit Schwingung $8a$ (57). Diese Bande verschwindet im Spektrum der Komplexverbindung.
4. Die Pyridinbanden bei 595 cm^{-1} und 398 cm^{-1} werden in den Spektren des Komplexes zu höheren Wellenzahlen (410 cm^{-1} bzw. 620 cm^{-1}) verschoben.
5. Zwischen 982 cm^{-1} und 1210 cm^{-1} erscheint beim freien Pyridin eine Gruppe von fünf starken Banden. Diese Gruppe ist auch mit leichten Verschiebungen in der Komplexverbindung zu beobachten und wird durch die neue Bande bei 1235 cm^{-1} ergänzt. Die Band bei 1060 cm^{-1} , die für die Komplexverbindung erwartet wird, dürfte mit der $\nu_1\text{NO}_3^\ominus$ -Schwingung zusammenfallen.

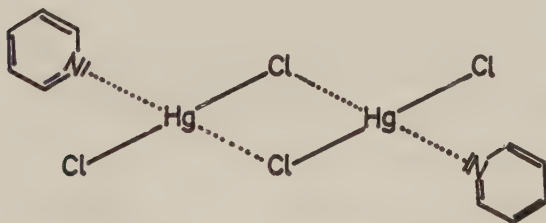
Nach Angaben von Bicelli (58) sollte eine Metallstickstoffschwingung in Pyridinkomplexen, abhängig vom Metall, im Bereich von 150 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} erscheinen. Sie kann aber im vorliegenden Spektrum nicht einwandfrei identifiziert werden.

Im Raman-Spektrum wird die starke Bande bei 178 cm^{-1} der Hg-Hg-Valenzschwingung zugeordnet.

5.4.2. Strukturvorschlag für $\text{Hg}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{NO}_3)_2$

Die Zusammensetzung $(\text{Hg}_2(\text{Ligand}))^{2+}$ ist für Liganden mit nur einer Koordinationsstelle bisher noch nicht beschrieben worden.

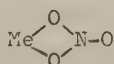
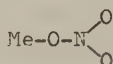
Für Quecksilber(II)-Verbindungen sind vergleichbare Zusammensetzungen nicht ungewöhnlich. So existiert z. B. ein $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$, dem eine dimere Struktur zugeschrieben wird (55),



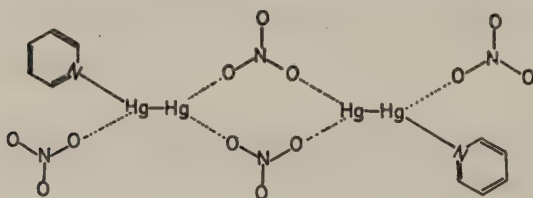
sowie eine Azidverbindung $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{N}_3)_2$ (59), die ähnlich gebaut sein dürfte.

Nachdem sich die Verbindung $\text{Hg}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{ClO}_4)_2$ nicht darstellen ließ, darf man wohl vermuten, daß in der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{NO}_3)_2$ zumindest ein Nitrat-Anion direkt an Quecksilber koordiniert ist. Eine starke Bindung zum Nitrat kann allerdings nicht vorliegen, wie die Lage der Nitratbanden im IR-Spektrum zeigt.

Bei kovalent gebundenen Nitrat-Anionen, die entweder über ein oder über zwei Sauerstoffatome an das Zentralatom koordiniert sind, spaltet die entartete Valenzschwingung des NO_3^- nämlich in zwei Komponenten auf.



Charakteristisch für die Stärke der Komplexbildung ist dabei die Frequenzdifferenz zwischen den beiden NO-Valenzschwingungen (60, 64, 62). Da dieser Effekt bei vorliegender Verbindung nicht auftritt, dürfte einer Zusammensetzung $\left[\text{Hg}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{NO}_3)\right]^+ \text{NO}_3^-$ wenig Bedeutung zukommen. Möglich ist eine dimere Anordnung



oder eine Struktur analog dem $\text{Hg}_2(\text{phen})(\text{NO}_3)_2$ (siehe Seite 6).

5.5. 1.4-Diazabicyclo(2.2.2)-octan (DABCO) als
Ligand

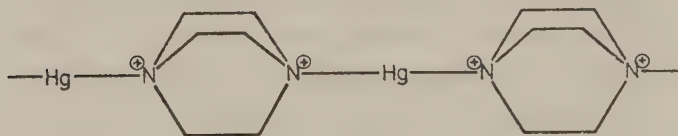
Aufgrund seiner hohen Basizität ($pK = 8,7$) war von der Reaktion von DABCO mit Quecksilber(I)-Salzen kein stabiles Produkt zu erwarten. Diese Annahme wurde durch Versuche mit wechselnden stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktionspartner bestätigt. Da die Basizität des Liganden in Äthylenglycolmonoäthyläther nur wenig ($pK^* = 8,0$) erniedrigt wird, war auch hier kein anderer Reaktionsverlauf zu erwarten, was durch die Versuche bestätigt wurde. Es gelang jedoch, in einem aprotischen Lösungsmittel, nämlich in absolut wasserfreiem Diäthylenglycoldimethyläther, eine stabile Additionsverbindung der Zusammensetzung $(Hg_2(DABCO))(NO_3)_2$ zu isolieren. Diese Verbindung konnte nur feinkristallin erhalten werden. Sie ist farblos und lichtunempfindlich. Bei ungeschützter Lagerung trat nach einigen Tagen Zersetzung unter Graufärbung ein. Ein Schmelzpunkt konnte nicht ermittelt werden, vielmehr trat oberhalb $110^{\circ} C$ Zersetzung ein. Die Verbindung war in allen gängigen Lösungsmitteln nicht merklich löslich. Der Versuch, eine entsprechende Perchloratverbindung darzustellen, scheiterte stets an der Disproportionierung des Quecksilber(I)-Ions.

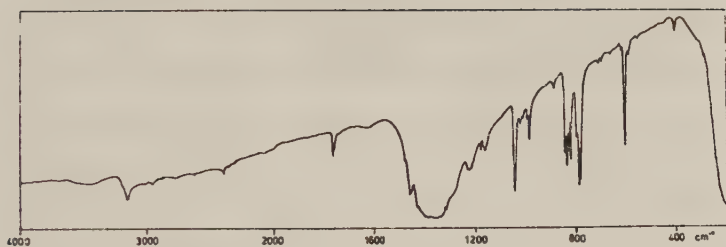
5.5.1. Guinier-Untersuchung

Die Guinieraufnahme erwies sich als erstaunlich linienarm, ließ sich jedoch nicht indizieren.

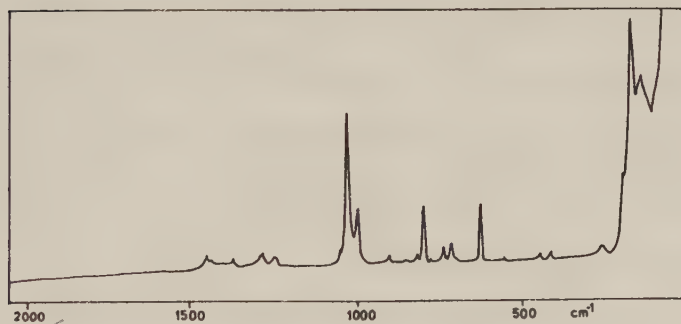
5.5.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Die Schwingungsspektren des freien Liganden wurden von Brüesch und Günthard (63) eingehend untersucht und zugeordnet. Eine Komplexverbindung des Quecksilber(II)-Ions ($\text{Hg}(\text{DABCO}))\text{Cl}_2$ wurde von G. Reiniger dargestellt und schwingungsspektroskopisch untersucht (54). Reiniger schloß aus der Tatsache, daß Ligand und Addukt sehr ähnliche Spektren zeigten, auf eine weitgehende Symmetrieerhaltung des Liganden und damit auf eine ungewinkelte Kettenstruktur entsprechend folgender Abbildung.



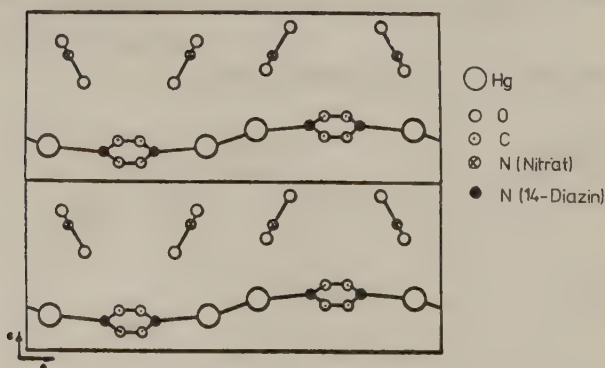


IR-Spektrum von $(\text{Hg}_2(\text{DABCO}))(\text{NO}_3)_2$



Raman-Spektrum von $(\text{Hg}_2(\text{DABCO}))(\text{NO}_3)_2$

Ein Vergleich der Schwingungsspektren des Liganden mit dem der Verbindung $(\text{Hg}_2(\text{DABCO}))(\text{NO}_3)_2$ zeigt, daß beide Spektren doch erheblich von einander abweichen. Das Spektrum der Additionsverbindung hat erheblich mehr Banden, die offensichtlich durch Aufspaltung entarteter Schwingungen, durch Symmetrierniedrigung verursacht, entstanden sind. Außerdem treten beträchtliche Bandenverschiebungen auf, die evtl. mit Lage-symmetrieeffekten erklärt werden können. Ähnliche Effekte treten nämlich beim Addukt $(\text{Hg}_2(1.4\text{-Diazin}))(\text{NO}_3)_2$ auf (15), das von Hacke röntgenographisch untersucht wurde. Es zeigte sich, daß hier keine linearen, sondern am Diquecksilber-Ion gewinkelte Ketten entstanden waren, zwischen denen sich die Nitrat-Anionen befanden. Eine ähnliche Struktur wäre auch bei vorliegender Verbindung denkbar.



Projektion der Elementarzelle von $(\text{Hg}_2(1.4\text{-Diazin}))(\text{NO}_3)_2$
 parallel 010

IR- und Ramanbanden von $(\text{Hg}_2(\text{DABCO}))(\text{NO}_3)_2$

IR	Raman	Zuordnung
3153 m		
2940 vw (2930)		CH_2 -stretching
2880 vw (2870)		
2400 w		$\nu_1 + \nu_3 \text{NO}_3^\ominus$
1765 m		$\nu_1 + \nu_4 \text{NO}_3^\ominus$
1630 w (1672)		
1480 s		
1460 vs (1460)	1450 w	
(1455)		$\nu_{21} (\text{E}')$
1370 vs	1374 vw	$\nu_3 \text{NO}_3^\ominus$
1315 vs (1315)		$\nu_{22} (\text{E}')$
1225 s		
1180 s		
1162 m		
1045 vs	1050 w	$\nu_1 \text{NO}_3^\ominus$
1023 w	1035 vs	
	1000 s	$\nu_4 (\text{A}1')$
985 m (987)	(965)	$\nu_{17} (\text{A}2'')$
888 w (890)	900 vw	$\nu_{25} (\text{E}')$
842 s		
837 s (830)		$\nu_{26} (\text{E}')$
828 s		$\nu_2 \text{NO}_3^\ominus$
820 s		
799 s	802 s	
789 s		
782 s (765)	736 m	
711 vw	710 m	$\nu_4 \text{NO}_3^\ominus$
618 vw	624 s	
603 vw	(600)	$\nu_6 (\text{A}1')$
404 m (425)	413 vw	$\nu_{27} (\text{E}')$
	170 vs	Hg-Hg-Valenz
	63 s	

In () Werte des freien Liganden.

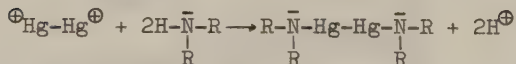
6. Zusammenfassung

Quecksilber(I)-Stickstoffverbindungen können bekanntlich nur gebildet werden, wenn die pK-Werte der Liganden innerhalb bestimmter Grenzen liegen. Diese Grenzen waren bisher nur sehr vage definiert. Sie wurden in dieser Arbeit durch potentiometrische Messungen genauer bestimmt; weiterhin wurden über die Lösungsmitte labhängigkeit der pK-Werte Synthesemöglichkeiten für bisher als instabil angesehene Quecksilber(I)-Stickstoffverbindungen eröffnet.

Die Korrelation der gemessenen pK-Werte mit dem Reaktionsverhalten der Liganden führte zu folgenden Ergebnissen:

6.1. Reaktionen acider Stickstoffliganden mit Quecksilber(I)-Salzen

- a) Liganden die ein acides Proton am Stickstoff tragen, reagieren zu Quecksilber(I)-Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff:

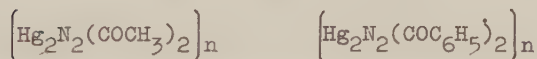


- b) Für Liganden, die zur Bildung von Gruppenstrukturen führen (Verbindung I und II, Tabelle S. 66), liegt

die obere pK-Wertgrenze bei ca. 4,5. Oberhalb dieser Grenze tritt Disproportionierung des Quecksilber(I)-Ions ein. So reagierte z. B. der Ligand $\text{CCl}_3\text{-CO-NH-PO}(\text{OCH}_3)_2$ in wäßriger Lösung, wo er einen pK-Wert von 4,3 zeigte, unter Substitution des Protons zu Verbindung II, während der gleiche Ligand in Äthylenglycolmonoäthyläther, wo er den pK*-Wert von 5,8 besaß, zur Disproportionierung des Quecksilber(I)-Ions führte.

- c) Eine untere pK-Wertgrenze existiert offensichtlich nicht.

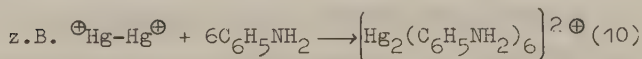
Für Liganden, die mit Quecksilber(I)-Ionen polymere Strukturen bilden, wie die von Brodersen und Limmer isolierten Hydrazinderivate



scheinen so enge pK-Wertgrenzen nicht zu existieren. Immerhin zeigen die Liganden Diacetylhydrazin und Dibenzoylhydrazin pK-Werte von >11 bzw. 8,7.

6.2. Reaktionen basischer Stickstoffliganden mit Quecksilber(I)-Salzen

- a) Diese Verbindungen reagieren mit Quecksilber(I)-Salzen zu Addukten mit vierbindigem Stickstoff (Verbindung III, IV, V, Tabelle S. 66),



- b) Bei diesen basischen Liganden scheint die obere pK-Wertgrenze zwischen fünf und sechs zu liegen. Bei höheren pK-Werten reagieren sie in wäßriger Lösung unter Disproportionierung des Quecksilber(I)-Ions.

- c) Die Tatsache, daß die pK-Werte basischer Liganden in unpolaren Lösungsmitteln im allgemeinen tiefer liegen als in Wasser (s. Gleichung (II) Seite 14), konnte in dieser Arbeit präparativ genutzt werden. So gelang es u. a., Quecksilber(I)-Addukte mit Pyridin und 1.4-Diazabicyclo(2.2.2)-octan (DABCO) zu isolieren, deren Darstellung bislang an der zu großen Basizität der Liganden in Wasser gescheitert war.

Pyridin reagiert in wäßriger Lösung ($\text{pK} = 5,6$) mit Quecksilber(I)-Salzen immer unter Disproportionierung, während es in Äthylenglycolmonoäthyl-

äther gelöst, ein stabiles Quecksilber(I)-Addukt ergibt, dessen Bildung auf die pK -Werterniedrigung auf 3,7 zurückzuführen ist.

Am Beispiel von Quecksilber(I)-Addukten mit "DABCO" ($pK_{H_2O} = 8,7$) und Triäthylamin ($pK_{H_2O} = 10,8!$) konnte gezeigt werden, daß selbst sehr stark basische Liganden Quecksilber(I)-Ionen stabilisieren können, wenn es nur gelingt, die Disproportionierungsreaktion so lange zu unterdrücken, wie sich die Reaktionspartner in Kontakt mit dem Lösungsmittel befinden.

7. Experimenteller Teil

7.1. Potentiometrische pK-Wertmessungen

7.1.1. Meßprinzip

Die zu untersuchende Verbindung wird im jeweiligen Lösungsmittel mit Hilfe eines Glas-Kalomelelektroden-systems titriert. Das Elektrodensystem wurde mit wäß-riger Pufferlösung geeicht. Gemäß der Definition der Dissoziationskonstanten ist bei schwachen Säuren der pH-Wert der zu 50 % neutralisierten Lösung gleich dem pK-Wert. In nichtwäßrigen Lösungsmitteln wird ebenso verfahren, und man erhält über einen "scheinbaren" pH-Wert einen pK*-Wert, der gleich dem negativen, dekadischen Logarithmus der lösungsmittelabhängigen, scheinbaren Dissoziationskonstanten K* ist. Entspre-chend der Festlegung von pH-Werten im Sinne der sog. praktischen pH-Skala (64) wird der scheinbare pH*-Wert des Meßgutes unter Bezugnahme auf eine Standard-pufferlösung folgendermaßen definiert:

$$\text{pH}^* = \text{pH}_s - \frac{E - E_s}{0,06}$$

Dabei bedeuten:

E = Elektromotorische Kraft in abs. Volt, die mit
Hilfe des Elektrodensystems an einer 0,05m-

Lösung von Monokaliumphthalat in Wasser bei
25° C gemessen wird.

pHs = pH der eben erwähnten Lösung von Monokalium-
phthalat

E = Elektromotorische Kraft in abs. Volt, die mit
Hilfe des Elektrodensystems bei 25° C an dem
zu untersuchenden Meßgut bestimmt wird.

Es und E werden mit den Vorzeichen des Ableitungs-
systems der Glaselektrode versehen.

Der Divisor 0,06 entspricht der theoretischen Elek-
trodenfunktion.

7.1.2. Meßapparatur

Glaselektrode: 250M Ω Elektrode der Firma Ingold;
pH-Bereich: 0 - 12; Spezialglas
mit geringem Alkalifehler

Referenzelektrode: Gesättigte Kalomelelektrode der
Firma Ingold

Meßgerät: Potentiograph Typ E 336 der Firma
Metrohm

Bürette: Automatische 5ml-Kolbenbürette
Typ E 436 E der Firma Metrohm
mit konstanter Ausflußgeschwindigkeit und einem maximalen Zugabe-
fehler von 0,01 % Titrierlösung

Lösungsmittel: Neben Wasser findet ein Gemisch
aus 80 Gewichtsprozent Äthylenglycolmonoäthyläther und 20 Gewichtsprozent Wasser Verwendung.

Herstellung der Lösungsmittel:

Alle Lösungsmittel sind stickstoffgesättigt, um Titrirfehler, die durch Kohlensäure verursacht werden, zu vermeiden. Äthylenglycolmonoäthyläther wurde einmal über Calciumoxid fraktioniert destilliert.

7.2. Titrationenflüssigkeiten

Zur Titration der Basen wird eine 0,1n-Salzsäure verwendet; aus Stabilitätsgründen in wäßriger Lösung. Zur Titration der aciden Liganden wird, zur Erniedrigung des Alkalifehlers der Glaselektrode, eine wäßrige 0,1n-Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid gewählt. Diese Lösung wird folgendermaßen hergestellt (65):

Eine Anionenaustauschersäule von ca. 70 cm Länge und 250 ml Volumen wird unter Stickstoff mit rund 2 l 2n-wäßriger Kaliumhydroxidlösung und anschließend mit ca. 4 l Wasser behandelt. Darauf werden 500 ml einer gesättigten Lösung von Tetramethylammoniumjodid in Wasser zum Austausch gebracht.

Tetramethylammoniumjodid (Handelsprodukt) wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol/Wasser gereinigt. Die Strömungsgeschwindigkeit durch die Kolonne ist so zu wählen, daß der Austausch in ca. 45 Minuten beendet ist. Die ersten 300 ml Durchlauf werden verworfen. Weitere ca. 200 ml ergeben eine ca. 0,15n-Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung, aus der durch Verdünnen eine 0,1n-Lösung hergestellt wird.

7.3. Darstellung der Ausgangsverbindungen

7.3.1. Darstellung von Quecksilber(I)-chlorat(VII)

Frisch gefälltes Quecksilber(I)-carbonat wird unter Rühren so lange mit 2n-Perchlorsäure versetzt, bis sich der Niederschlag vollständig gelöst hat. Die Lösung läßt man in einer flachen Schale eindunsten

und erhält große Kristalle der Zusammensetzung
 $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Waschen mit 0,1n-Perchlorsäure)

7.3.2. Darstellung wäßriger Quecksilber(I)-nitrat- bzw. Quecksilber(I)-chlorat(VII)-Lösungen

In 1 l Wasser werden ca. 100 g des entsprechenden Quecksilbersalzes gelöst. Anschließend filtriert man vom Unlöslichen ab und bewahrt die Lösung in braunen Flaschen über metallischem Quecksilber auf. Von Zeit zu Zeit wird der Gehalt an Quecksilber(I) titrimetrisch überprüft.

7.3.3. Darstellung wasserfreier Lösungen von Quecksilber(I)-nitrat bzw. Quecksilber(I)-chlorat(VII) in Äthylenglycolmonoäthyläther

Die Quecksilber(I)-Salze werden ca. eine Woche über P_4O_{10} vorgetrocknet. Äthylenglycolmonoäthyläther wird unter Rühren so lange mit dem getrockneten Salz versetzt, bis nichts mehr gelöst wird. Anschließend wird von einer evtl. vorhandenen Trübung abfiltriert. Zu der klaren Lösung gibt man einen Überschuß von Ameisensäure-orthoäthylester, der mit noch vorhandenem Kristallwasser irreversibel zu Ameisensäure-

äthylester und Äthanol reagiert. Die beiden Ester und der entstandene Alkohol werden im Vakuum abgezogen. Alle Arbeiten müssen unter Stickstoffatmosphäre verrichtet werden. Die Lösung von Quecksilber(I)-nitrat ist sehr stabil, die von Quecksilber(I)-chlorat(VII) zersetzt sich innerhalb weniger Stunden unter Quecksilberausscheidung. Analog wurden entsprechende Lösungen mit Diäthylenglycoldimethyläther als Lösungsmittel dargestellt.

7.3.4. Darstellung der Liganden

Folgende Liganden sind nicht im Handel erhältlich und mußten deshalb nach bekannten Verfahren selbst hergestellt werden. Die entsprechenden Literaturstellen sind in der Tabelle angegeben.

	Literatur
Benzoylcyanamid	(66)
Dibenzamid	(67)
Bis-(benzolsulfo)imid	(68)
Bis-(methansulfo)imid	(69)
Methansulfo-acetylimid	(70)
Trichloracetimino-phosphorsäuredimethylester	(71)
Acetylcarbamidsäurephenylester	(72)

	Literatur
Acetylcarbaminsäure- äthylenester	(72)
α , β -Dibenzoylphenyl- hydrazin	(73)
N-Acetylhydrazobenzol	(74)
N,N-Diphenyl-N'- acetylhydrazin	(75)
N-Acetylhydrazin-NN'- dicarbonsäuredimethylester	(76)
α , β -Diacetylphenyl- hydrazin	(77)
Diacetylharnstoff	(78)
Dibenzoylharnstoff	(79)

7.4. Umsetzung der Liganden

7.4.1. Darstellung von Quecksilber(I)-bisbenzoyl- cyanamid

Zu einer gesättigten, wäßrigen Lösung von Benzoyl-
cyanamid wird so lange eine 0,1n-Lösung von Queck-
silber(I)-nitrat getropft, bis sich kein Niederschlag
mehr bildet. Nach dem Absaugen im G4-Tiegel wird der
Niederschlag mit 0,01n-Salpetersäure gewaschen und
über KOH getrocknet.

Die Verbindung läßt sich analog durch Vereinigen ver-
dünnter Lösungen von Benzoylcyanamid und Quecksilber(I)-
perchlorat gewinnen.

7.4.2. Darstellung von Quecksilber(I)-bis(methansulfo)imid

Gleiche Volumenteile wäßriger 0,05m-Lösungen von Quecksilber(I)-nitrat und Bis-(methansulfo)imid werden zusammengegeben und in einer flachen Schale einem mäßigen Luftstrom ausgesetzt. Nach einiger Zeit bilden sich farblose Kristalle von $\text{Hg}_2((\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N})_2$, die mit 0,01n-Salpetersäure gewaschen werden.

7.4.3. Darstellung von Quecksilber(I)-trichloracetimino-phosphorsäuredimethylester

Eine gesättigte, wäßrige Lösung von Trichloracetimino-phosphorsäuredimethylester wird mit einem Unterschuß an halbkonzentrierter, wäßriger Quecksilber(I)-nitrat-Lösung versetzt. Anschließend wird die Lösung tropfenweise unter ständigem Rühren, mit 5%iger NaHCO_3 -Lösung versetzt, wobei ein weißer Niederschlag von $\text{Hg}_2(\text{Cl}_3\text{CCONPO}(\text{OCH}_3)_2)_2$ ausfällt. Lokale Überschüsse von Bicarbonat sind zu vermeiden. Das Zutropfen darf nicht so lange fortgesetzt werden, bis sich der Niederschlag gelb färbt. Das Produkt wird mit wenig 0,01n-Salpetersäure gewaschen und möglichst schnell im Hochvakuum getrocknet.

7.4.4. Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{NO}_3)$

Zu einer ca. 20%igen Lösung von Quecksilber(I)-nitrat in 2n-Salpetersäure läßt man unter Rühren eine ca. 1%ige Lösung von Natriumcyanamid, in 2n-Salpetersäure, zufließen. Es entsteht sofort ein hellgelber Niederschlag von $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{NO}_3)$, der nach dem Absaugen mit 2n-Salpetersäure gewaschen wird.

7.4.5. Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{ClO}_4)$

Analog 7.4.4.

7.4.6. Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{DABCO})(\text{NO}_3)_2$

Eine gesättigte Lösung von Quecksilber(I)-nitrat in wasserfreiem Diäthylenglycoldimethyläther wurde mit Hilfe von Ameisensäure-orthoäthylester auch vom Kristallwasser des Quecksilbersalzes befreit. Zu dieser Lösung gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß eine ca. 1%ige Lösung von 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)-octan in absolutem Diäthylenglycoldimethyläther. Während der Zugabe muß die Quecksilber(I)-nitrat-Lösung ständig geschüttelt werden, da ein lokaler Überschuß von DABCO sofort zur Disproportionierung des Quecksilber(I)-Ions

führt. Rühren mit dem Magnetrührer sowie jedes Kratzen an der Gefäßwand begünstigen die Disproportionierungsreaktion. Die Reaktion muß rechtzeitig abgebrochen werden, da sich der zunächst weiße Niederschlag bei zu hoher Konzentration des Liganden grau färbt. Beim Absaugen reagiert der Niederschlag, vermutlich wegen der aktiven Oberfläche der Glasfritte, besonders empfindlich. Deshalb ist die Fritte (G4) im Vergleich zur Niederschlagsmenge groß zu wählen, um den Absaugvorgang zu beschleunigen. Anschließend wird mehrmals mit wenig Diäthylenglycoldimethyläther gewaschen und sofort, im Hochvakuum, unter Lichtausschluß, bei Raumtemperatur getrocknet.

7.4.7. Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{Urotropin})(\text{NO}_3)_2$

Zu einer gesättigten Lösung von Quecksilber(I)-nitrat in Wasser gibt man unter Rühren eine ca. 1%ige Lösung von Hexamethylentetramin in Wasser. Dabei sind lokale Überschüsse der Urotropinlösung zu vermeiden. Die Zugabe muß rechtzeitig abgebrochen werden, weil sich das Reaktionsgemisch bei Zugabe größerer Mengen Urotropin schwarz färbt. Der farblose Niederschlag wird mit 0,01n-Salpetersäure gewaschen und im Exiccator getrocknet.

Die Substanz läßt sich auch in Form größerer Kristalle darstellen, wenn man zu der Quecksilber(I)-nitrat-Lösung nur wenige Tropfen Urotropinlösung gibt. Dann fallen nach einiger Zeit stäbchenförmige Kristalle aus.

7.4.8. Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{Urotropin})(\text{ClO}_4)_2$

Analog 7.4.7.

7.4.9. Umsetzung von Triäthylamin mit Quecksilber(I)-nitrat

Zu einer gesättigten, absolut wasserfreien Lösung von Quecksilber(I)-nitrat in Diäthylenglycoldimethyläther gibt man tropfenweise und unter ständigem Schütteln eine ca. 1%ige Lösung von Triäthylamin in Diäthylenglycoldimethyläther. Lokale Überschüsse von Triäthylamin führen zur sofortigen Disproportionierung des Quecksilber(I)-Ions. Es entsteht ein farbloser, amorpher Niederschlag, der sich je nach Menge des zugegebenen Triäthylamins von weiß über gelb nach grün färbt. Das farblose Produkt wird schnell abgefrittet und mit wenig absolutem Diäthylenglycoldimethyläther

gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum, unter Lichtausschluß, erhält man ein farbloses Pulver der Zusammensetzung Hg 73,2 %, C 4,3 % und N 1,7 %.

7.4.10. Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{Pyridin})(\text{NO}_3)_2$

Zu einer wasserfreien, halbgesättigten Lösung von Quecksilber(I)-nitrat in Äthylenglycolmonoäthyläther gibt man tropfenweise eine ca. 1%ige Lösung von Pyridin im gleichen Lösungsmittel. Es fällt sofort ein farbloser, feinstkristalliner Niederschlag aus. Lokale Überschüsse von Pyridin führen sofort zur Ausscheidung von Quecksilber, das sich jedoch - so lange es feinst verteilt ist - beim Schütteln unter Symproportionierung wieder löst. Der Niederschlag wird schnell und bei möglichst schwachem Licht abgefrittet (Tiegel G4), mit wenig absolutem Lösungsmittel gewaschen und unter Lichtausschluß im Hochvakuum getrocknet.

7.5. Analysenmethoden

C-, H- und N-Bestimmungen wurden nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse durchgeführt. Außer der üblichen Rohrfüllung der Apparatur wurde eine Falle mit Goldpulver eingeschaltet, um das in den Verbindungen enthaltene Quecksilber zu binden.*)

Die Quecksilber-Bestimmungen wurden gravimetrisch als Hg_2Cl_2 durchgeführt, soweit sich die untersuchten Substanzen in verdünnter Salpetersäure lösten. In den anderen Fällen wurden die Substanzen mit konzentrierter Salpetersäure und Perhydrol abgeschlossen und das Quecksilber anschließend titrimetrisch mit EDTA-Lösung bestimmt (80).

Nitrat wurde gravimetrisch mit Nitron bestimmt (81). Um die Substanz aufzuschließen, wurde sie mehrere Minuten mit verdünnter Natronlauge gekocht. Der sich bildende Rückstand wurde abfiltriert und mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Das heiße Filtrat wurde mit verdünnter Essigsäure angesäuert und unter

*) Herrn Psirski danke ich für die Durchführung der C-, H- und N-Analysen und für die Fotoarbeiten.

ständigem Rühren mit heißer, 3%iger Nitronacetat-Lösung versetzt. Die Lösung wurde auf Eis gestellt und nach drei Stunden mit einem Filtertiegel (G4) abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen. Im Filtrat wurde durch Zugabe von Nitronacetat geprüft, ob die Fällung quantitativ war. Nach mehrstündigem Trocknen bei 105° C konnte die Substanz zur Auswaage gebracht werden.

$$1 \text{ g Nitron-HNO}_3 = 0,165 \text{ mg HNO}_3$$

7.6. Spektroskopische Untersuchungen

7.6.1. Ramanspektren *)

Die Ramanspektren wurden an einem Laser-Ramangerät der Firma Cary Modell 82 aufgenommen. Als Erreger diente ein Krypton-Ionenlaser (647,1 nm) der Firma Spectra Physics, Modell 164. Polarisationsmessungen konnten nicht vorgenommen werden, da alle Substanzen nur als feinkristalline Festkörper vorlagen.

*) Für die Aufnahme der Ramanspektren danke ich
Herrn Dipl.-Chem. Schröter und Herrn Dipl.-Chem.
Pajonk.

7.6.2. IR-Spektren^{*)}

Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer, Modell 621, der Firma Perkin-Elmer in den Bereichen 4000 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} aufgenommen. Alle Substanzen wurden als KBr-Preßlinge vermessen.

7.7. Röntgenographische Untersuchungen^{**)}

Die Guinier-Aufnahmen wurden unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung (35 kV bei 20 mA) am Kristalloflex 4 der Firma Siemens hergestellt. Als Kamera wurde eine Guinier de Wolf II der Firma Nonius, Delft, benutzt. Zur Standardisierung stand ein Fortran-Powder-Programm zur Verfügung.

^{*)} Für die Aufnahme der IR-Spektren bedanke ich mich bei Frau Simon.

^{**)} Für die Röntgenaufnahmen bedanke ich mich bei Herrn Ludwig.

7.8. Analysenergebnisse in %

	Hg	C	H	N
$\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)_4$				
ber.	53,8	6,4	1,6	3,75
gef.	54,0	6,3	1,6	4,0
$\text{Hg}_2(\text{NCNCOC}_6\text{H}_5)_2$				
ber.	58,0	27,8	1,4	8,1
gef.	59,0	27,8	1,5	8,1
$\text{Hg}_2(\text{NCOC}_3\text{H}_7\text{PO}(\text{OCH}_3)_2)_2$				
ber.	42,7	10,2	1,3	3,0
gef.	43,0	10,2	1,0	2,3
$\text{Hg}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{NO}_3)_2$				
ber.	66,4	9,9	0,8	7,0
gef.	66,1	9,9	0,7	5,9
$\text{Hg}_2(\text{DABCO})(\text{NO}_3)_2$				
ber.	62,9	11,3	1,9	8,8
gef.	62,1	10,3	1,3	7,9
$\text{Hg}_2(\text{OCN})(\text{NO}_3)$				
ber.	79,4	2,4	0	5,5
gef.	79,0	2,8	0	5,7

	Hg	C	H	N
$\text{Hg}_2(\text{OCN})\text{ClO}_4$				
ber.	73,9	2,2	0	2,6
gef.	71,4	1,6	0	1,8
$\text{Hg}_2(\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_{12})(\text{NO}_3)_2$				
ber.	60,3	12,6	1,8	10,8
gef.	58,7	11,2	1,6	11,9
$\text{Hg}_2(\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_{12})(\text{ClO}_4)_2$				
ber.	54,2	9,7	1,6	7,6
gef.	52,0	5,61	0,7	6,28

8. Literatur

- (1) Brodersen und L. Kunkel,
Chem. Ber. 91, 2698 (1958)
- (2) D. Breitingen, K. Brodersen und J. Limmer,
Chem. Ber. 103, 2388 - 2393 (1970)
- (3) M. Goering und G. Zirkner,
Z. anorg. allg. Chem. 285, 70 (1956)
- (4) F. Bandrowski,
Monatsh. 9, 510/7, 515 (1888)
- (5) R. Vivario und M. Wagenaar,
Pharm. Weekbl. 54, 157/61 (1917)
- (6) G. Anderegg,
Helv. Chim. Acta 42, 344/9 (1959)
- (7) R. C. Elder, J. Halpern und J. S. Pond,
J. Amer. Chem. Soc. 89, 6877 (1967)
- (8) T. H. Wirth und N. Davidson,
J. Amer. Chem. Soc. 86, 4314 (1964)
- (9) M. S. Barvinok, J. S. Bukhareva und Y. S. Varshavskii,
Zh. Neorg. Khim. 10, 2293 (1963)
C. A. 64, 1490 d (1966)
- (10) N. Hacke,
Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg
(1972)
- (11) D. L. Kepert, D. Taylor und A. H. White,
Inorg. Chem. (Washington) 11, 1639 (1972)
- (12) D. L. Kepert, D. Taylor und A. H. White,
J. Chem. Soc. (London) Dalton 1973, 893
- (13) D. L. Kepert, D. Taylor und A. H. White,
J. Chem. Soc. (London) Dalton 1973, 1958
- (14) N. Hacke,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg
(1974)

- (15) K. Brodersen und N. Hacke,
Chem. Ber. 107, 3260 (1974)
- (16) J. Limmer,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg
(1970)
- (17) H. Ley und H. Kissel,
Chem. Ber. 32, 1358 (1899)
- (18) A. Gierer,
Z. Naturforsch. 86, 654 (1953)
- (19) T. Jamane und N. Davidson,
J. Amer. Chem. Soc. 82, 2123 (1966)
- (20) F. A. Cotton und G. Wilkinson,
Anorganische Chemie 541, Verlag Chemie,
Weinheim (1974)
- (21) H. L. Roberts,
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 11, 309 (1968)
- (22) E. Dorm,
Chem. Commun. 1971, 466
- (23) D. Grdenić,
J. Chem. Soc. (London) 1956, 1312
- (24) E. Dorm,
Acta Chem. Scand. 25, 1655 (1971)
- (25) E. Dorm,
Acta Chem. Scand. 21, 2834 (1967)
- (26) E. Dorm,
Acta Chem. Scand. 23, 1607 (1969)
- (27) B. Lindh,
Acta Chem. Scand. 21, 2743 (1967)
- (28) K. G. Pearson,
Science 151, 172 (1966)
- (29) R. S. Drago und B. B. Wayland,
J. Amer. Chem. Soc. 87, 3571 (1965)
- (30) G. Klopman,
J. Amer. Chem. Soc. 90, 223 (1968)

- (31) W. F. K. Wynne-Jones,
Proc. Roy. Soc. (London) A 140, 440 (1933)
- (32) N. B. Bjerrum und E. Larson,
Z. Physik. Chem. 127, 358 (1927)
- (33) G. Kortüm und J. O. M. Bockris,
Textbook of Elektrochemistry, Elsevier
Publishing Company, New-York-Amsterdam-
Londen-Brüssel Bd. I (1951)
- (34) E. M. Arnett in S. G. Cohen, A. Streitwieser,
J. und R. W. Taft,
Progress in Physical Organic Chemistry,
Vol. I, 223 - 403, Interscience Publishers,
New-York-Londen (1963)
- (35) L. Michaelis und M. Mizutani,
Z. Physik. Chem. 116, 135 (1925)
- (36) M. Mitzutani,
Z. Physik. Chem. 116, 350 (1925)
- (37) W. Simon,
Angew. Chem. 76, 772 (1964)
- (38) W. Simon, A. Mörikofer und E. Heilbronner,
Helv. Chim. Acta 40, 1918 (1957)
- (39) R. P. Bell,
The Proton in Chemistry, Methuen & Co.,
London (1959)
- (40) H. Klug und K. Kuklinka,
Farbwerke Höchst AG, Ger. 1.222.058
(Cl, C07c,d) Aug. 4 (1966)
- (41) G. Grube, J. Krüger,
Z. Physik. Chem. 86, 65/105 (1914)
- (42) L. Birkenbach und K. Huttner,
Z. Anorg. Allg. Chem. 190, 1/26,7 (1930)
- (43) Madelung und Kern,
Liebigs Ann. Chem. 427, 16, (1922)
- (44) G. Grube und G. Motz,
Z. Physik. Chem. 118, 145 (1925)
- (45) J. F. Bunnet,
J. Amer. Chem. Soc. 83, 4956 (1961)

- (46) J. Eloranta,
Suomen Kemistilehti 33, 152 (1960)
- (47) S. K. Deb und A. D. Yoffee,
Trans. Faraday Soc. 55, 106 (1959)
- (48) G. Travagli,
Gazz. Chim. Ital. 87, 673 (1957)
- (49) G. Travagli,
Gazz. Chim. Ital. 82, 528 (1952)
- (50) W. H. R. Shaw und J. J. Bordeaux,
J. Amer. Chem. Soc. 77, 479 (1955)
- (51) H. Siebert,
Anwendung der Schwingungsspektroskopie in
der Anorg. Chem. S. 42, Springer Verlag,
Berlin (1966)
- (52) J. M. Korenman,
Pharm. Zentralhalle 70, 1 - 3 (1929)
- (53) R. Mecke und H. Spiesecke,
Spectrochim. Acta 7, 387 (1956)
- (54) G. Reiniger,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg
(1971)
- (55) W. Lang,
Chem. Ber. 21, 1578 (1888)
- (56) N. S. Gill, R. H. Nuttall, D. E. Scaife und
D. W. A. Sharp,
J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 79 (1961)
- (57) C. H. Kiine und J. Turkewich,
J. Chem. Phys. 12, 300 (1944)
- (58) L. Bicelli,
Nuovo Chim. 9, 184 (1958)
- (59) W. Strecker und E. Schwinn,
J. Prakt. Chem. 152, 205 (1939)
- (60) C. C. Addison und B. M. Gatehouse,
J. Chem. Soc. 1960, 613
- (61) B. O. Field und C. J. Hardy,
J. Chem. Soc. 1963, 5278

- (62) W. F. Haak und C. v. d. Vleis,
Rév. Univ. Mines 15, 452 (1959)
- (63) P. Brüsch und H. H. Günthard,
Spectrochim. Acta 22, 877 (1966)
- (64) R. G. Bates,
Electrometric pH-Determinations, New-York,
London (1954)
- (65) G. A. Harlow, C. M. Noble und G. E. A. Wyhd,
Anal. Chemistry 28, 787 (1956)
- (66) O. Diels und H. Wagner,
Chem. Ber. 45, 876 (1912)
- (67) M. Jaffé,
Chem. Ber. 25, 3120 (1892)
- (68) H. Klug und K. Kuklinka,
Farbwerke Höchst AG, Pat 1.222.058 (1966)
C. A. 66: P 222 8s
- (69) B. Helferich und H. Grünert,
Liebigs Ann. Chem. 545, 178 (1940)
- (70) A. G. Kostova,
J. Gen. Chem. 18, 729 (1948)
C. A. 1949: 120
- (71) A. V. Kirsanov und N. G. Feshchenko,
Houben Weil, Methoden der Organischen
Chemie 12/2, 480, Stuttgart (1964)
- (72) O. Billeter,
Chem. Ber. 36, 3216 (1903)
- (73) H. Franzen,
Chem. Ber. 42, 2467 (1909)
- (74) B. M. Michajlov und I. S. Saveleva,
Izv. Akad. S.S.S.R. 1959, 1304, engl. 1255
Houben Weil, Methoden der Organischen
Chemie 10/2, 716, Stuttgart (1964)
- (75) J. Tafel,
Chem. Ber. 25, 413 (1872)
- (76) A. Michaelis und F. Schmitt,
Liebigs Ann. Chem. 252, 303 (1889)

- (77) K. Adder und T. Noble,
Chem. Ber. 76, 54 (1943)
- (78) Lecher und Siefken,
Liebigs Ann. Chem. 456, 199 (1925)
- (79) Walter und Wladkowski,
Journ. f. prakt. Chem. (2), 59, 271 (1899)
- (80) Firmenschrift der Firma E. Merk AG, Darmstadt,
"Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit
Titriplex III", S. 32
- (81) W. Lange und E. Müller,
Chem. Ber. 61, 799 (1928)

Lebenslauf

Geboren: 4. 4. 1943 in Gelsenkirchen als Sohn des
Verwaltungsangestellten Josef Menne und
seiner Ehefrau Maria, geb. Kerkering

Familien-
stand: Verheiratet seit 27. 10. 1972 mit
Elisabeth Menne, geb. Kern

Schulen: 1949 - 1954 Volksschulbesuch in Voßheide,
Frankfurt/Main, Bonn und Nürnberg
1954 - 1965 Besuch des Hans-Sachs-Gymnasiums
in Nürnberg
Juli 1965 Reifezeugnis dieser Schule

Studium: Chemie, ab WS 1965/66 an der Friedrich-
Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Diplomchemiker-Vorexamen: Juli 1968
Diplomchemiker-Hauptexamen: Februar 1972
Diplomarbeit: April 1972 - März 1973

Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie I der
Universität Erlangen-Nürnberg:

Studentische Hilfskraft: 1.4.72 - 31.3.73

Wissenschaftl. Hilfskraft: 1.4.73 - 31.12.73

Im WS 1973/74 mit der Abhaltung eines Seminars
für Studierende der Chemie im 1. Semester be-
auftragt

Ab 1.1.74 Verwalter der Dienstgeschäfte
eines wissenschaftlichen Assistenten bei
Prof. Dr. K. Brodersen

Seit SS 1974 Praktikumsassistent für die
Kandidaten des höheren Lehramtes

